

Miguel Ángel Pans Castillo

Producción de  $H_2$  con captura de  
 $CO_2$  por reformado de  $CH_4$   
integrado con un sistema  
Chemical-Looping Combustion

Departamento  
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Director/es

Adánez Elorza, Juan  
Gayán Sanz, Pilar

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

PRODUCCIÓN DE  $H_2$  CON CAPTURA DE  $CO_2$  POR  
REFORMADO DE  $CH_4$  INTEGRADO CON UN  
SISTEMA CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION

Autor

Miguel Ángel Pans Castillo

Director/es

Adánez Elorza, Juan  
Gayán Sanz, Pilar

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
(C.S.I.C.)**

**INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA**



**PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> CON CAPTURA DE CO<sub>2</sub>  
POR REFORMADO DE CH<sub>4</sub> INTEGRADO  
CON UN SISTEMA CHEMICAL-LOOPING  
COMBUSTION**

**TESIS DOCTORAL**

**Miguel Angel Pans Castillo**

**Diciembre de 2013**





# **PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> CON CAPTURA DE CO<sub>2</sub> POR REFORMADO DE CH<sub>4</sub> INTEGRADO CON UN SISTEMA CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION**

## **MEMORIA**

presentada en el Departamento de Ingeniería Química y  
Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de  
Zaragoza para optar al grado de Doctor por:

Don Miguel Angel Pans Castillo

Zaragoza, Diciembre de 2013



**Juan Adánez Elorza**, Profesor de Investigación del CSIC, y

**Pilar Gayán Sanz**, Científico titular del CSIC,

**CERTIFICAN:**

que la presente memoria, titulada: **“Producción de H<sub>2</sub> con captura de CO<sub>2</sub> por reformado de CH<sub>4</sub> integrado con un sistema chemical-looping combustion”**, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (CSIC) por Don Miguel Angel Pans Castillo, autorizando su presentación como compendio de publicaciones. Así mismo, esta tesis se corresponde con el proyecto de tesis aprobado por la Comisión de Doctorado el 18 de Octubre de 2013, por lo cual emitimos un informe favorable para la defensa de dicha tesis.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 16 de Diciembre de 2013.

Fdo: Dr. Juan Adánez Elorza

Fdo: Pilar Gayán Sanz



# ÍNDICE



<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1.1. Métodos de almacenamiento de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.2. Transporte.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1.3. Captura de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>10</b>
<b>1.2. PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub>.....</b>	<b>12</b>
<b>1.2.1. Producción de H<sub>2</sub> con tecnologías convencionales.....</b>	<b>13</b>
<i>1.2.1.1. Electrolisis .....</i>	<i>14</i>
<i>1.2.1.2. Gasificación.....</i>	<i>15</i>
<i>1.2.1.3. Reformado catalítico de petróleo .....</i>	<i>15</i>
<i>1.2.1.4. Reformado de metano con vapor de agua (SR).....</i>	<i>16</i>
<b>1.2.2. Producción de H<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> con captura de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>17</b>
<i>1.2.2.1. Reformado de metano con vapor de agua con captura de CO<sub>2</sub> por absorción química .....</i>	<i>17</i>
<i>1.2.2.2. Oxidación parcial de metano (POX) .....</i>	<i>19</i>
<i>1.2.2.3. Reformado auto-térmico de metano (ATR) .....</i>	<i>19</i>
<i>1.2.2.4. Reformado con membranas (MR).....</i>	<i>20</i>
<b>1.2.3. Producción de H<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> utilizando tecnologías Chemical Looping.....</b>	<b>22</b>
<i>1.2.3.1. Reformado auto-térmico de metano con transportadores sólidos de oxígeno .....</i>	<i>22</i>
<i>1.2.3.2. Descarbonización en una etapa .....</i>	<i>24</i>
<b>1.2.4. Comparación entre las distintas tecnologías de producción de H<sub>2</sub> con captura de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>26</b>
<b>1.3. REFORMADO DE METANO INTEGRADO CON UN SISTEMA CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (SR-CLC) .....</b>	<b>28</b>
<b>1.3.1. Transportadores sólidos de oxígeno.....</b>	<b>33</b>
<i>1.3.1.1. Transportadores sintéticos de hierro .....</i>	<i>37</i>
<i>1.3.1.2. Transportadores naturales .....</i>	<i>38</i>
<i>1.3.1.3. Transportadores bimetálicos.....</i>	<i>39</i>
<i>1.3.1.3.1. Adición química .....</i>	<i>39</i>



1.3.1.3.2. Adición física.....	40
1.3.1.4. Selección de transportadores sólidos de oxígeno.....	41
<b>1.3.2. Estado actual del desarrollo del proceso SR-CLC .....</b>	<b>41</b>
<b>1.4. TRABAJO REALIZADO Y APORTACIONES.....</b>	<b>43</b>
<b>CAPÍTULO 2. RESUMEN.....</b>	<b>49</b>
<b>2.1. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....</b>	<b>49</b>
<b>2.2. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>52</b>
<b>2.2.1. Preparación de transportadores sólidos de oxígeno.....</b>	<b>52</b>
2.2.1.1. Transportador sintético de hierro .....	53
2.2.1.2. Transportador sintético de níquel .....	53
2.2.1.3. Transportadores bimetálicos Fe-Ni obtenidos por vía química.....	54
2.2.1.4. Transportadores bimetálicos Fe-Ni obtenidos por vía física.....	54
2.2.1.5. Transportadores de hierro naturales .....	54
<b>2.2.2. Caracterización físico-química.....</b>	<b>55</b>
<b>2.2.3. Análisis termogravimétrico .....</b>	<b>56</b>
2.2.3.1. Descripción del equipo.....	56
2.2.3.2. Tratamiento de los datos .....	60
<b>2.2.4. Reactor de lecho fluidizado discontinuo (LFD) .....</b>	<b>61</b>
2.2.4.1. Descripción de la instalación.....	61
2.2.4.2. Tratamiento de los datos .....	63
<b>2.2.5. Planta semipiloto CLC de combustión en continuo (500 W<sub>t</sub>).....</b>	<b>64</b>
2.2.5.1. Descripción de la planta semipiloto.....	64
2.2.5.2. Tratamiento de los datos .....	68
2.2.5.3. Atrición.....	70
<b>2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>71</b>
<b>2.3.1. Transportadores sólidos de oxígeno sintéticos bimetálicos basados en Fe .....</b>	<b>71</b>
2.3.1.1. Caracterización .....	71
2.3.1.2. Reactividad en TGA.....	72
2.3.1.3. Comportamiento en reactor de lecho fluidizado discontinuo .....	78
2.3.1.4. Selección de transportador sólido de oxígeno .....	80

2.3.1.5. Operación en continuo en una planta CLC de 500 $W_t$ .....	81
2.3.1.6. Inventarios de transportador.....	87
<b>2.3.2. Transportadores sólidos de oxígeno naturales basados en Fe.....</b>	<b>88</b>
2.3.2.1. Caracterización.....	89
2.3.2.2. Reactividad en TGA.....	91
2.3.2.3. Operación en continuo en una planta CLC de 500 $W_t$ .....	93
2.3.2.3.1. Influencia de la naturaleza del TO.....	96
2.3.2.3.2. Influencia del tipo de combustible.....	97
<b>2.3.3. Mejora de la eficacia de combustión.....</b>	<b>99</b>
2.3.3.1. Efecto del incremento de inventario de sólidos en RR.....	99
2.3.3.2. Adición de Ni.....	100
<b>2.3. 4. Atrición.....</b>	<b>106</b>
<b>2.4. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO SR-CLC.....</b>	<b>107</b>
2.4.1. Procedimiento.....	109
2.4.2. Condiciones autotérmicas.....	114
2.4.3. Análisis de factores que afectan al sistema CLC.....	118
2.4.3.1. Efecto de la conversión ( $\Delta X_S$ ) y contenido en $Fe_2O_3$ del TO.....	118
2.4.3.2. Efecto del soporte.....	121
2.4.3.3. Efecto de la posición de los tubos de reformado.....	122
<b>2.4.2. Discusión.....</b>	<b>125</b>
<b>CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES.....</b>	<b>131</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>137</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>145</b>

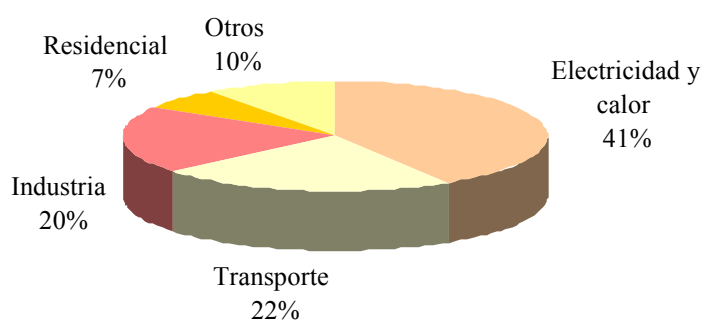


# **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**



## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Desde la revolución industrial, en el siglo XIX, se viene produciendo un aumento de la temperatura de la tierra y océanos, debido principalmente a las emisiones antropogénicas que han intensificado el efecto invernadero natural de la tierra, causando un calentamiento global. La mayor contribución al cambio climático lo constituyen las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub>, procedentes de la combustión de combustibles fósiles. Según la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [1], dichas emisiones se han incrementado drásticamente hasta 29.4 GtCO<sub>2</sub>/año en el 2008. La Figura 1.1 muestra la distribución de las emisiones de CO<sub>2</sub> por sectores a nivel mundial durante el año 2010. Como puede verse el 41% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> procede del sector de la generación de electricidad y calor, seguido por los sectores del transporte con un 22% y de la industria con un 20%.



**Figura 1.1.** Emisiones de CO<sub>2</sub> por sectores en el año 2010. [1]

Según el escenario de referencia planteado por la IEA para analizar las perspectivas mundiales de la energía [2], si los gobiernos no realizan acciones para cambiar las tendencias de oferta y demanda de energía, es un hecho que entre el 2007 y el 2030 los combustibles fósiles seguirán representando casi un 80% de las fuentes primarias de energía a nivel mundial y por tanto las emisiones de CO<sub>2</sub> seguirán aumentando, llegando a valores de 40.2 GtCO<sub>2</sub>/año en 2030. Este incremento llevaría a un valor en la concentración de gases de efecto invernadero superior a 1000 ppm de CO<sub>2</sub> equivalente, lo cual conllevaría un incremento de la temperatura media de la tierra de 6 °C en el año 2100. Este aumento de temperatura afectaría no sólo al clima, sino también a la salud, la calidad del agua, los ecosistemas y la agricultura. Cada uno de estos factores no actúa

por separado sino que interactúan con procesos sociales, económicos y ecológicos más amplios que determinarán las oportunidades para el desarrollo humano [3].

El protocolo de Kyoto [4], mediante acuerdos de reducción de Gases de Efecto Invernadero (GEI), proponía reducir al menos un 5 % las emisiones de GEI con respecto a las de 1990, expresadas en dióxido de carbono equivalente, para el período comprendido entre el 2008 y 2012 mediante acciones individuales o conjuntas por parte de los países comprometidos. Más recientemente, se han desarrollado diversas reuniones para preparar los nuevos compromisos post-Kyoto, entre ellas la COP-15 en el año 2009 [5], en la cual finalmente se planteó como objetivo “que la temperatura global de la tierra no suba más de dos grados centígrados”. La última conferencia COP18, celebrada en Doha en 2012, estableció una extensión de ocho años del protocolo de Kyoto hasta 2020, limitando su alcance a sólo el 15% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub>, debido a la falta de participación de Canadá, Japón, Rusia, Bielorrusia, Ucrania, Nueva Zelanda y Estados Unidos, y debido al hecho también de que países emergentes como China (el mayor emisor mundial), India y Brasil no están sujetos a las reducciones de emisión establecidas en el protocolo de Kyoto.

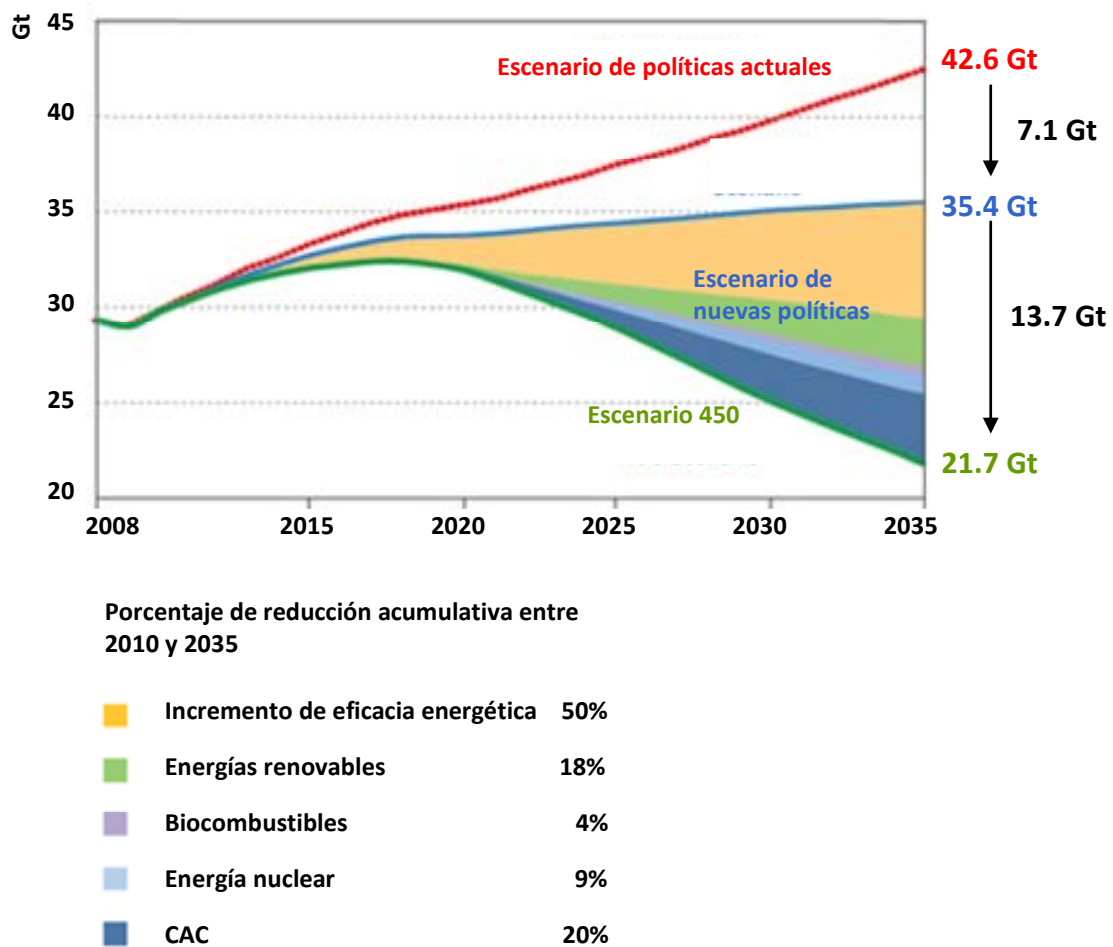
En la sociedad actual, el crecimiento económico está directamente relacionado con el consumo de energía y las predicciones de emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial dependen del escenario de crecimiento que se suponga. Si se considera un escenario de desarrollo económico intermedio, como el B2 propuesto por el IPCC [6], para lograr un 50% de posibilidades de no superar este aumento de 2 °C, se requiere de una estabilización de los gases de efecto invernadero en concentraciones cercanas a las 450 ppm de CO<sub>2</sub> equivalente, conocido como el escenario 450 que plantea la Agencia Internacional de la Energía [2]. En dicho escenario las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la energía deberían ser 21.7 GtCO<sub>2</sub>/año. Si las previsiones auguran una producción de CO<sub>2</sub> de 42.6 GtCO<sub>2</sub>/año en 2035 es necesario, por tanto, lograr una reducción de 20.9 GtCO<sub>2</sub>/año. Además, ya en el presente año 2013 la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha llegado a 400 vppm, según el Earth System Research Laboratory [7]. A raíz de estos datos se requiere, entre otras acciones, llevar a cabo una profunda reducción en las emisiones de dióxido de carbono de cada una de las fuentes. Para ello se han propuesto varias alternativas, que pueden agruparse en tres rutas:

- ✓ **Mejorar la eficacia energética:** tanto en su generación como en su uso, lo cual produce menos emisiones de CO<sub>2</sub> por unidad de energía generada.
- ✓ **Reducir o anular el contenido de carbono en las fuentes de energía:** mediante el cambio de combustibles (carbón a gas, gasolina a biocombustibles, etc.), empleando energías con menor o sin generación de CO<sub>2</sub> como las energías renovables (biomasa, eólica, solar) o la nuclear.
- ✓ **Secuestrar el CO<sub>2</sub> generado:** mediante sumideros naturales o mediante su captura y almacenamiento, lo cual se conoce comúnmente por sus siglas en español como CAC (Captura y almacenamiento del CO<sub>2</sub>).

Las dos primeras rutas se están utilizando actualmente y han generado reducciones útiles. Se pueden, por tanto, seguir aunando esfuerzos en estas direcciones, pero su capacidad de reducción de emisiones es limitada. Una profunda reducción podría proporcionarla más concretamente la segunda opción, por ejemplo empleando energías renovables, utilizando gas natural comprimido en vehículos, biocombustibles, pilas de hidrógeno u otros combustibles, etc. Sin embargo, hay una gran incertidumbre sobre la rapidez con que estas fuentes puedan ser introducidas. Todo esto, sumado al hecho de que los combustibles fósiles proporcionan más del 80% de la energía que consume el mundo actual, pone de manifiesto la importancia de tener una tecnología que permita continuar empleando los combustibles fósiles, pero sin el problema de las emisiones de dióxido de carbono. Esto puede lograrse con la tercera opción, la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC).

Estudios realizados por el IPCC en distintos escenarios de crecimiento económico señalan las contribuciones que deben realizar las distintas tecnologías para alcanzar las 450 ppm de CO<sub>2</sub> en la atmósfera en el año 2100. En la mayoría de los escenarios de estabilización de las concentraciones atmosféricas de GEI, la CAC contribuiría entre el 15 y el 55 % del esfuerzo mundial de mitigación acumulativo hasta 2100 [8]. La Figura 1.2 muestra un ejemplo de la magnitud de las principales alternativas para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, destacándose la contribución de la CAC.





**Figura 1.2.** Emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> según las políticas actuales y contribuciones correspondientes de las principales medidas de reducción de las emisiones[9].

## 1.1. CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO<sub>2</sub>

La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> constituye un proceso que consiste en la separación del CO<sub>2</sub> de las fuentes asociadas a la industria o a la generación de energía, su transporte hacia un almacenamiento seguro y su aislamiento de la atmósfera durante un largo período de tiempo.

El CO<sub>2</sub> capturado se podría emplear como materia prima para la obtención de productos que contengan carbono o emplearse como líquido o gas en la industria. Aunque estos usos industriales son un mercado maduro, no se espera que contribuyan en gran medida

a la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub> porque no logran reducciones netas en el ciclo de vida de los productos. Es por ello que se han planteado los siguientes métodos para el almacenamiento de CO<sub>2</sub>:

### **1.1.1. Métodos de almacenamiento de CO<sub>2</sub>**

**Almacenamiento Geológico** en formaciones geológicas, tales como los pozos agotados de petróleo y/o gas, las capas de carbón no explotables y las formaciones salinas profundas. Este tipo de almacenamiento ha demostrado ser económicamente viable bajo ciertas condiciones específicas, por ejemplo, en un régimen fiscal favorable o en un mercado especializado, que suponga el procesamiento de al menos 0.1 Mt de CO<sub>2</sub> al año [10]. Las estimaciones representativas de los costos de almacenamiento en formaciones salinas a gran profundidad y en yacimientos petrolíferos y de gas agotados suelen oscilar entre 1 y 20 dólares por cada tonelada de CO<sub>2</sub> almacenado[11]. El Instituto Global CCS identificó 16 proyectos, en activo o bajo construcción, a gran escala con captura y almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> en 2012[11], 10 de ellos en pozos de petróleo o gas natural agotados y los 6 restantes en acuíferos salinos. El seguimiento de aquellos proyectos que están en funcionamiento ha sido un éxito y han demostrado que este tipo de almacenamiento es un sello eficaz e impide la migración de CO<sub>2</sub> fuera del depósito [8, 12, 13].

**Almacenamiento en el Océano.** Puede realizarse de dos maneras; bien sea por la liberación directa y disolución del CO<sub>2</sub> en las columnas de agua del océano a más de 1000 m de profundidad, mediante gasoductos fijos o por buques en desplazamiento; o bien mediante el depósito de CO<sub>2</sub> por medio de un gasoducto fijo o una plataforma marina sobre el piso marino a más de 3000 m de profundidad, donde la densidad del CO<sub>2</sub> es mayor que la del agua y formaría un lago, retrasando de esta forma su disolución. Los costes de este tipo de almacenamiento se han estimado entre 5 y 30 dólares por cada tonelada de CO<sub>2</sub> inyectado, dependiendo de la distancia del depósito a la costa y del tipo de transporte empleado [10].

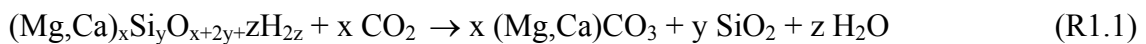
La Tabla 1.1 resume la capacidad estimada de almacenamiento de CO<sub>2</sub> de los diferentes métodos de almacenamiento. Como puede verse, el almacenamiento en el océano tiene

una gran capacidad, sin embargo, este tipo de almacenamiento se encuentra en fase de investigación. Su principal inconveniente es el impacto ambiental que generaría en las zonas donde se deposite el CO<sub>2</sub>, ya que investigaciones parciales han detectado que se produce un aumento de la acidez, lo cual afectaría a los ciclos vitales de los organismos marinos, previéndose una mortalidad inmediata en grandes áreas[14].

**Tabla 1.1.** Capacidad estimada de almacenamiento de CO<sub>2</sub> en diferentes métodos[14].

Método	Capacidad (Gt CO <sub>2</sub> )
Océano	2000 – 12000
Formaciones salinas profundas	1000 – 10000
Pozos agotados (gas y petróleo)	675 - 900
Minas de carbón no explotables	3 - 200





**Fijación del CO<sub>2</sub> en carbonatos inorgánicos** mediante la reacción con silicatos naturales básicos o materiales de desecho para formar carbonatos más estables. Este método está en fase de investigación. La reacción R1.1 presenta la reacción generalizada de la carbonatación mineral y las reacciones R1.2 y R1.3 presentan las reacciones para la serpentina y la olivina respectivamente [15].



La reacción natural es sumamente lenta y ha de ser mejorada mediante el tratamiento previo de los minerales, lo cual requiere un uso muy intensivo de energía. Además, aún deben aclararse diversas cuestiones para poder facilitar cualquier estimación del potencial de almacenamiento de la carbonatación mineral. Tales cuestiones comprenden no sólo las evaluaciones de la viabilidad técnica y las necesidades energéticas correspondientes a gran escala, sino también la fracción de reservas de silicato cuya explotación es técnica y económicamente viable para el almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Los costos de este método son más altos que los anteriores. El coste estimado de este proceso varía entre 50 y 100 dólares por tonelada neta de CO<sub>2</sub> mineralizado [10].

### 1.1.2. Transporte

Dependiendo del tipo de almacenamiento seleccionado y de la distancia al sitio de captura, el transporte del CO<sub>2</sub> se puede realizar mediante gasoductos o buques. Estas tecnologías han demostrado ser económicamente viables y en el caso de los gasoductos han avanzado hasta ser un mercado maduro. La forma más común es el transporte por gasoducto. El CO<sub>2</sub> gaseoso se comprime a 8 MPa para aumentar la densidad del CO<sub>2</sub> y así facilitar y abaratar el transporte. Para el transporte de CO<sub>2</sub> a largas distancias se hace muy atractivo el uso de grandes buques. Actualmente tanto el gas natural como los gases licuados del petróleo (GLP) se transportan en grandes barcos cisterna a escala comercial. El CO<sub>2</sub> se puede licuar (presión de 0.7 MPa) y transportar de la misma forma, aprovechando los mismos buques. Las propiedades físico-químicas del CO<sub>2</sub> licuado son similares a las del GLP, con lo cual se podría utilizar la tecnología ya existente o ampliarla en el caso de una gran demanda de este tipo de transporte. En la Figura 1.3 se muestran los costes estimados del transporte de CO<sub>2</sub> en función de la distancia y del medio de transporte utilizado según Zero Emissions Platform [10]. Para distancias cortas, inferiores a 1500 km, es más económico el transporte por gasoducto terrestre, mientras que a partir de esta distancia el transporte marítimo es la opción más barata. El gasoducto marítimo debido a las dificultades técnicas es el más costoso.

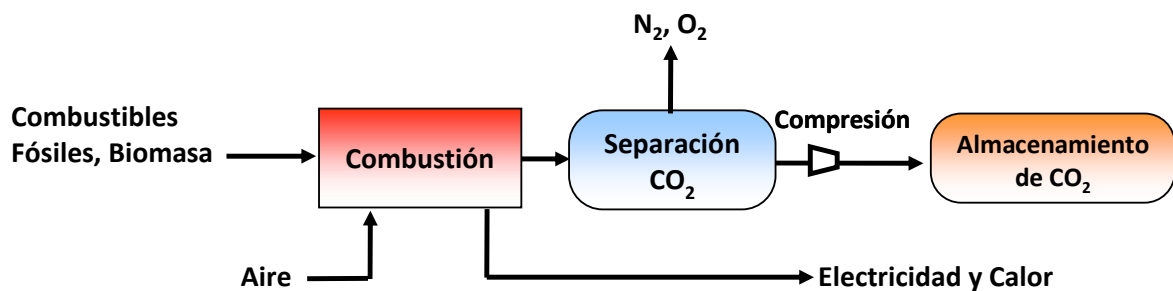
Distancia km	180	500	750	1500
 Gasoducto terrestre	5.4	n.a	n.a	n.a.
 Gasoducto marítimo	9.3	20.4	28.7	51.7
 Buque	8.2	9.5	10.6	14.5
 Liquefacción (para transporte en buque)	5.3	5.3	5.3	5.3

**Figura 1.3.** Costes en €/tonelada de CO<sub>2</sub> transportado en relación con la distancia por diferentes medios[16] para un volumen transportado de 2.5 Mtpa en plantas de gas natural y carbón.

### 1.1.3. Captura de CO<sub>2</sub>

En la combustión tradicional el combustible entra en contacto con el aire, el cual contiene un 21 % de oxígeno, y se produce una corriente de gases de combustión con bajo contenido de CO<sub>2</sub> (3-15 % en volumen). Si bien esta corriente se puede transportar y almacenar, los costes de la energía necesaria para su compresión, la capacidad de almacenamiento y otros gastos ligados hacen que este método sea poco práctico y se requiera necesariamente su concentración, siendo ésta la finalidad de la captura de CO<sub>2</sub>. En lo referente al sector de generación de electricidad y calor hay diversos sistemas de captura de CO<sub>2</sub>, que se enmarcan en tres tipos de tecnologías de acuerdo al sitio de captura: post-combustión, pre-combustión y oxidcombustión.

**Captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión.** En ella el CO<sub>2</sub> se captura de los humos de combustión después del quemado del combustible, como se muestra en la Figura 1.4. Según el combustible utilizado la concentración de CO<sub>2</sub> en los humos de combustión puede variar desde el 4 % para el gas natural hasta un 14 % para el carbón [17]. Para su separación se utilizan diferentes métodos: absorción física o química, adsorción, membranas, separación criogénica, etc. Los sistemas de captura posterior a la combustión más desarrollados utilizan un solvente orgánico, como la monoetanolamina (MEA), que se pone en contacto en contracorriente con los humos de combustión absorbiendo el CO<sub>2</sub> [10]. La temperatura de esta etapa oscila normalmente entre 40 y 60°C,

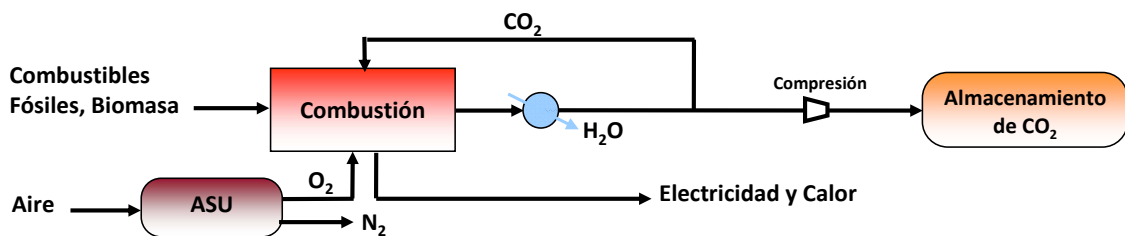


**Figura 1.4.** Captura de CO<sub>2</sub> en Post-combustión.

Tras la absorción es necesaria una etapa de desorción o regeneración del solvente que requiere mucha energía y por tanto su integración en la central térmica disminuye la

eficacia global de la generación de energía por esta penalización energética. Se ha estimado que la captura de  $\text{CO}_2$  en centrales térmicas de combustión de carbón mediante la captura en post-combustión reduciría su eficiencia entre 8 y 16 puntos porcentuales y para una planta con ciclo combinado de gas natural entre 5 y 10 puntos porcentuales [18].

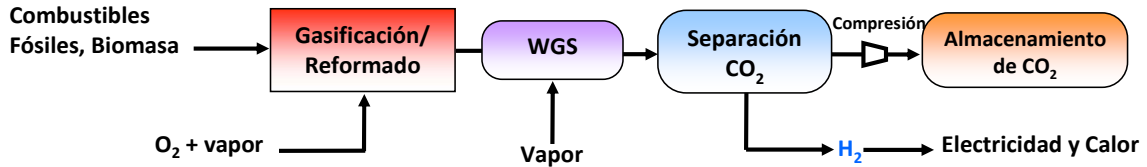
**La captura de  $\text{CO}_2$  en oxi-combustión** (combustión sin nitrógeno) utiliza oxígeno de una pureza elevada y  $\text{CO}_2$  recirculado, en vez de realizar la combustión con aire. Esto da lugar a altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  (>80 % en volumen) en la corriente de gases de combustión y, por lo tanto, a una separación más fácil del  $\text{CO}_2$  (ver Figura 1.5). La desventaja de este tipo de tecnología es el alto requerimiento energético para la separación del oxígeno del aire. Además, al realizar la combustión directa con oxígeno se producen temperaturas muy altas en la caldera y por tanto se requiere de una recirculación de  $\text{CO}_2$  para controlarla y de esta manera evitar daños en los equipos por esfuerzos térmicos. Las estimaciones para la penalización de la eficiencia en este caso son de 5 a 7 puntos porcentuales en el caso de la unidad de separación de aire (ASU) y 4 puntos porcentuales debido a la recirculación del dióxido de carbono [18].



**Figura 1.5.** Captura de  $\text{CO}_2$  en Oxi-combustión.

**La captura de  $\text{CO}_2$  en pre-combustión** se aplica en la producción del hidrógeno. El combustible primario se somete inicialmente a la gasificación si se usa carbón o al reformado si se usa gas natural. Este proceso se realiza con oxígeno y/o vapor de agua para producir una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, conocida como “gas de síntesis”. La composición de este gas se modifica por medio de la reacción de intercambio (Water gas shift-WGS) en la que el  $\text{CO}$  reacciona con el vapor de agua para

producir mayoritariamente hidrógeno y CO<sub>2</sub> (Reacción R1.4), y la mezcla se separa para obtener hidrógeno como producto energético (Ver Figura 1.6).



**Figura 1.6.** Captura de CO<sub>2</sub> en Pre-combustión.

Aunque este método requiere de una unidad de separación de aire y los pasos iniciales de conversión del combustible son elaborados y costosos, la obtención de una corriente más concentrada de CO<sub>2</sub> (15-60% en volumen) y a presión elevada hace más favorable su separación en comparación con los procesos de post-combustión, ya que puede utilizarse la absorción física [10]. La reducción estimada de la eficiencia debido a la captura del CO<sub>2</sub> cuando se utiliza una planta de gasificación de carbón oscila entre 7 y 13 puntos y cuando se usa una de reformado de gas natural entre 4 y 11 puntos [18].

## 1.2. PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub>

Las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, actualmente en desarrollo, son fácilmente aplicables en plantas de generación de energía. Sin embargo, su aplicación en el sector transporte, responsable del 21 % de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> [1], es más compleja, debido a la dispersión de fuentes de emisión. Es necesario, por tanto, otro tipo de soluciones para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes del sector transporte, como el uso de biocombustibles, la mejora del rendimiento de los motores y el uso de vehículos eléctricos e híbridos. Otra posibilidad que está tomando fuerza hoy en día es el uso de H<sub>2</sub> como combustible alternativo a los tradicionales con base de carbono, ya que no produce emisiones de CO<sub>2</sub> cuando se quema. Sin embargo el hidrógeno no se encuentra como tal en la naturaleza, sino que es un vector energético que tiene que ser producido a partir de una fuente primaria de energía. Por tanto, con el fin de usar el hidrógeno como combustible libre de CO<sub>2</sub>, obviamente convendría

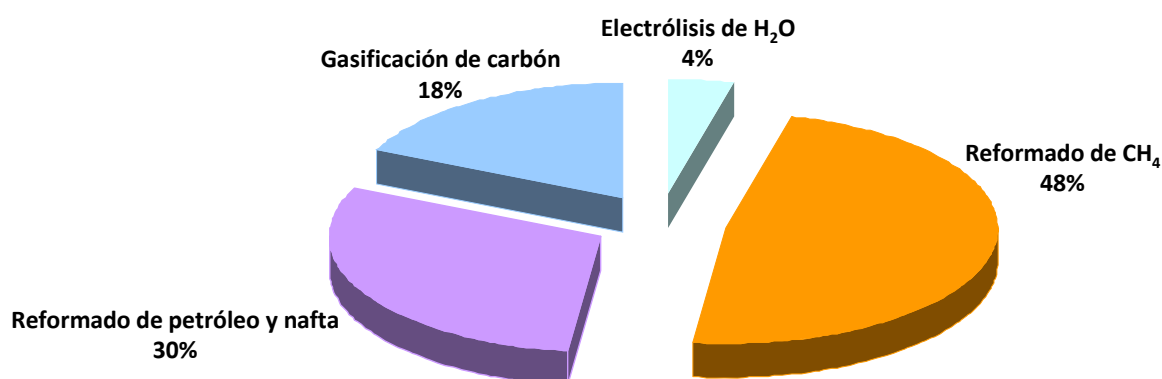
encontrar una forma de obtenerlo sin liberar  $\text{CO}_2$  a la atmósfera durante el proceso. Según esto, el  $\text{H}_2$  puede obtenerse mediante dos vías:

- ✓ A partir de fuentes renovables (gasificación de biomasa o electrólisis del agua utilizando energía eólica o solar);
- ✓ A partir de combustibles fósiles mediante procesos con captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ .

El inconveniente actual de la utilización de energías renovables es su alto costo, por lo que parece que la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, principalmente de gas natural, seguirá siendo la tecnología dominante para las próximas décadas.

### 1.2.1. Producción de $\text{H}_2$ con tecnologías convencionales

En la actualidad, aproximadamente el 96% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles mediante el reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras, oxidación parcial de fracciones petrolíferas pesadas y gasificación de carbón (Figura 1.7). Sólo un 4% se obtiene por electrólisis del agua.

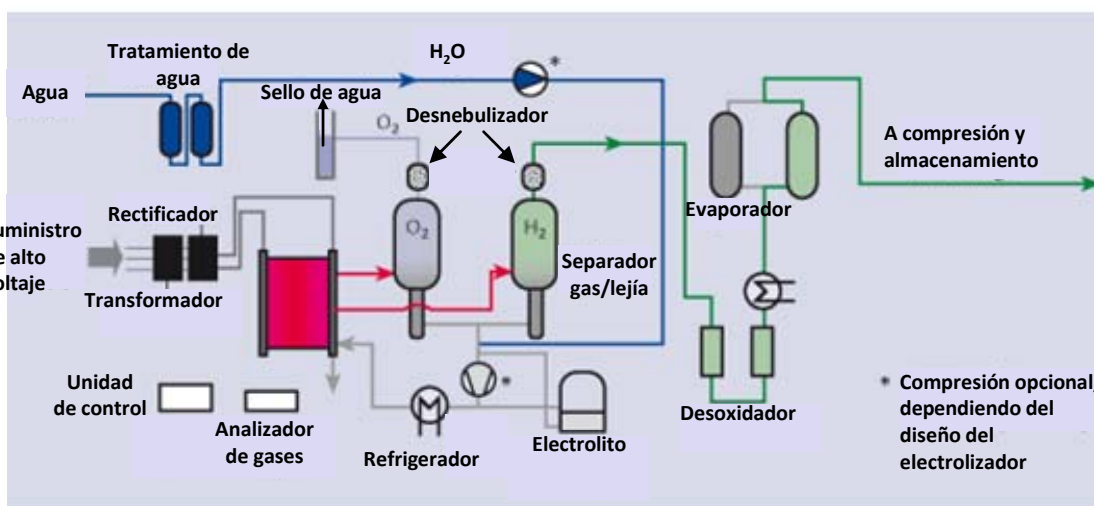


**Figura 1.7.** Distribución de los principales métodos y materias primas para la producción de  $\text{H}_2$  [19].



#### 1.2.1.1. Electrolisis

La electrólisis del agua es la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  por medio de una corriente eléctrica a través del agua (Figura 1.8). Este proceso electrolítico se usa raramente en aplicaciones industriales debido a que el hidrógeno puede ser producido a menor coste por medio de combustibles fósiles.



**Figura 1.8.** Esquema del proceso de electrolisis de  $\text{H}_2\text{O}$ .

En el proceso de electrolisis se obtiene  $H_2$  rompiendo moléculas de  $H_2O$  en sus constituyentes  $H_2$  y  $O_2$ . La descomposición del  $H_2O$  tiene lugar en las llamadas celdas electrolíticas y consiste en dos reacciones parciales que tienen lugar en dos electrodos. Los electrodos están dispuestos en un electrolito conductor de iones (usualmente una solución acuosa alcalina con un 30% de hidróxido potásico (KOH)). En el electrodo negativo (cátodo) se libera  $H_2$  y en el electrodo positivo (ánodo) se libera  $O_2$ . El intercambio necesario de carga se produce a través del flujo de iones  $OH^-$  en el electrolito, y electrones en el circuito eléctrico. Para evitar una mezcla de los gases producidos, las dos áreas de reacción están separadas por una membrana de iones. La energía necesaria para provocar la rotura de las moléculas de agua es suministrada en forma de electricidad.

Para alcanzar la producción deseada, se conectan numerosas celdas en serie formando un módulo. Pueden obtenerse sistemas mayores adicionando varios módulos. Son comunes dos tipos de electrolizadores: unidades que trabajan a presión atmosférica, y

unidades que trabajan a presión. La ventaja de los electrolizadores atmosféricos es el bajo consumo energético. Su principal desventaja es el espacio requerido, siendo éste relativamente grande. Los electrolizadores a presión o presurizados liberan  $H_2$  a 30 bar. Esto reduce la demanda energética para compresión o incluso hace innecesaria la etapa de compresión en sí misma. Hoy en día, los productos estándar son electrolizadores atmosféricos con capacidades superiores a los  $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  y unidades presurizadas con capacidades en el rango  $1\text{-}120 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

#### *1.2.1.2. Gasificación*

La gasificación es un proceso termoquímico por el que un combustible sólido o líquido reacciona con  $H_2O$  para producir  $CO + H_2$  [20]. El calor necesario para que tengan lugar las reacciones de gasificación se genera por oxidación parcial del combustible con  $O_2$  a temperaturas elevadas. Este proceso puede llevarse a cabo a presión o a presión atmosférica. Normalmente se trabaja con un 25-30% del oxígeno necesario para la oxidación completa. El gas sintético crudo contiene diferentes impurezas en pequeñas cantidades que deben eliminarse antes de que éste deba utilizarse como combustible. El contenido de las impurezas minerales, partículas sólidas, azufre, mercurio y carbono no reaccionado se reduce hasta alcanzar bajos niveles por medio de unidades de absorción y filtros durante el proceso de purificación del gas sintético.

Uno de los principales problemas que presenta esta tecnología es la producción de alquitranes durante el proceso. Esto conlleva la necesidad de implementar sistemas de limpieza con la correspondiente pérdida de calor de la corriente, que se traduce en unos mayores costes y reducción de eficiencia térmica.

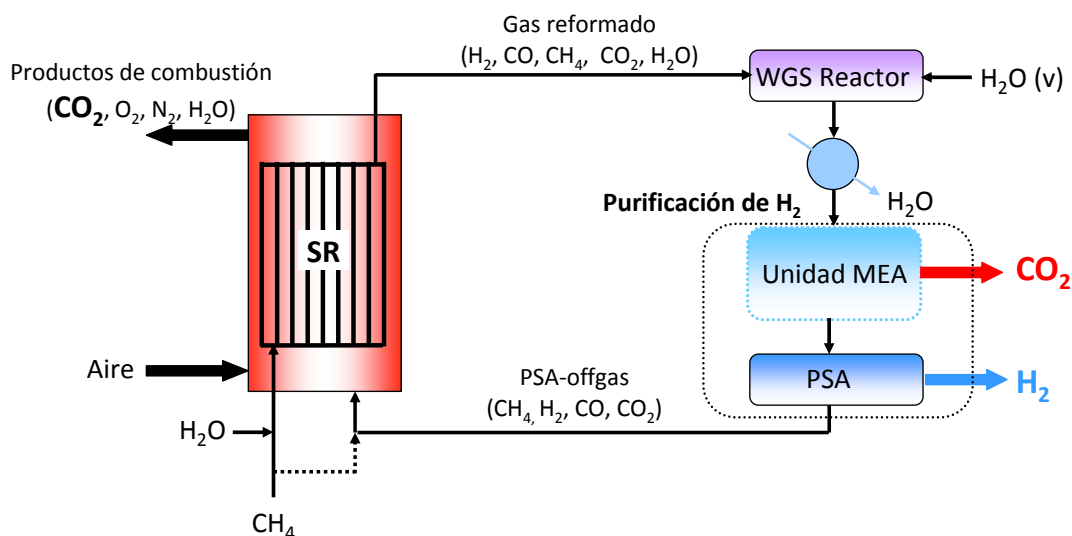
#### *1.2.1.3. Reformado catalítico de petróleo*

El reformado catalítico es un proceso químico utilizado en el refinado del petróleo. Es fundamental en la producción de gasolina. Su objetivo es aumentar el número de octano de la nafta pesada obtenida en la destilación atmosférica del crudo. Esto se consigue mediante la transformación de hidrocarburos parafínicos y nafténicos en isoparafínicos y aromáticos. Estas reacciones producen también hidrógeno, un subproducto valioso

que se aprovecha en otros procesos de refinación. El  $H_2$  obtenido en este proceso se consume por tanto *in situ* y no es posible aprovecharlo en otro tipo de aplicaciones.

#### 1.2.1.4. Reformado de metano con vapor de agua (SR)

El reformado de  $CH_4$  con vapor de agua (Steam Reforming-SR) es el método más usado hoy en día para producir  $H_2$  a gran escala, y parece ser que va a continuar siéndolo en un futuro cercano. [21]. En este proceso, la reacción endotérmica de reformado de metano (R1.5) se lleva a cabo a elevadas presiones (15-40 bares) en reactores tubulares rellenos de un catalizador de Ni. La temperatura del proceso suele estar entre 700-950°C, siendo la más común 850°C. Suelen usarse relaciones agua-carbono entre 2 y 4 [22]. Con el fin de suministrar el calor necesario para esta reacción endotérmica, los reactores tubulares se encuentran dentro de un horno o caldera donde se quema gas natural o una corriente gaseosa residual del proceso, con aire. Como consecuencia de esta combustión se producen cantidades notables de emisiones de  $CO_2$ . Un esquema del proceso SR se muestra en la Figura 1.9.



**Figura 1.9.** Esquema del reformado de metano con vapor de agua (SR) convencional.



El gas de síntesis producido en la reacción de reformado se enfría y se lleva a un reactor de intercambio WGS para maximizar la producción de  $H_2$  por la reacción R1.4. Normalmente la reacción WGS tiene lugar en dos reactores. En el primer reactor la

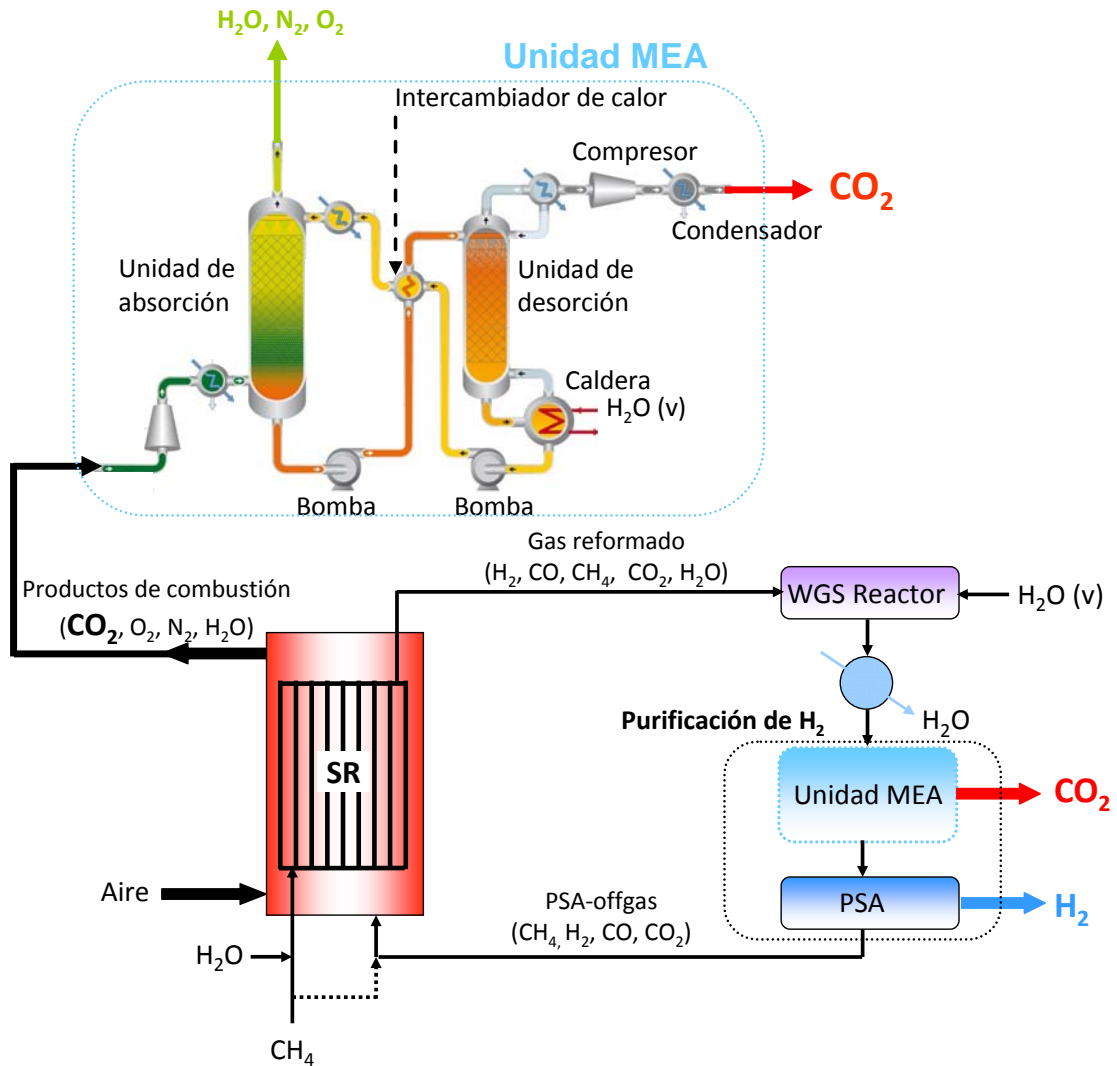
reacción se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas, de 400-550 °C (HT-WGS), y es catalizada por un catalizador de Fe para reducir la concentración de CO hasta un 2-5%. En el segundo reactor (LT-WGS) la temperatura de reacción es menor, 200-350 °C, y se utiliza un catalizador de cobre para reducir la concentración de CO hasta un 0.2%. A continuación, y tras condensar el vapor de agua, se lleva a cabo la etapa de purificación de H<sub>2</sub>. Para ello se elimina el CO<sub>2</sub> obtenido mediante absorción con aminas. Después se separa el H<sub>2</sub> del resto de gases de reformado por absorción a presión (Pressure Swing Adsorption-PSA), donde todos los gases menos el H<sub>2</sub> son adsorbidos. Como material adsorbente se usa carbón activado, alúmina o zeolitas. El H<sub>2</sub> a la salida de la unidad PSA puede llegar a tener una pureza de 99.999 %. La corriente residual de la unidad PSA, que contiene H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO, se quema en el horno del reformador para generar parte del calor necesario para las reacciones endotérmicas de reformado.

Como se ha comentado anteriormente, el reformado de CH<sub>4</sub> es el método más usado actualmente para producir H<sub>2</sub>. Sin embargo la combustión de los gases combustibles contenidos en la corriente residual de la unidad PSA genera CO<sub>2</sub>. Por tanto, para poder usar el H<sub>2</sub> como un vector energético limpio, libre de emisiones de CO<sub>2</sub>, es altamente deseable el desarrollo de nuevos conceptos para la producción de H<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> sin generar emisiones de CO<sub>2</sub> o con sistemas de captura de CO<sub>2</sub>, con bajas penalizaciones energéticas y económicas.

### **1.2.2. Producción de H<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> con captura de CO<sub>2</sub>**

#### *1.2.2.1. Reformado de metano con vapor de agua con captura de CO<sub>2</sub> por absorción química*

Como se describió anteriormente, en un proceso convencional SR, la corriente residual de la unidad PSA se quema en un horno para dar calor al proceso de reformado. En caso de ser necesario, una parte del CH<sub>4</sub> puede desviarse y añadirse junto la corriente residual de la PSA al horno (ver figura 1.10).

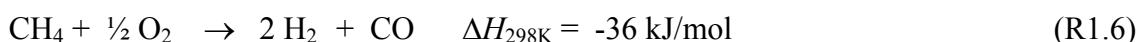


**Figura 1.10.** Esquema del reformado de metano con vapor de agua (SR) con captura de CO<sub>2</sub>.

Para evitar que el CO<sub>2</sub> producido en el horno de combustión sea emitido a la atmósfera habría que capturarlo mediante alguna de las tecnologías de captura en post-combustión existentes, como la absorción con aminas (Unidad MEA). Así, por tanto, cuando el objetivo que se persigue es capturar el CO<sub>2</sub>, la unidad de absorción con aminas se ubica después del horno de combustión. Como se comentó anteriormente, el uso de estas tecnologías encarece el proceso y hace que sea menos eficiente, desde el punto de vista energético.

### *1.2.2.2. Oxidación parcial de metano (POX)*

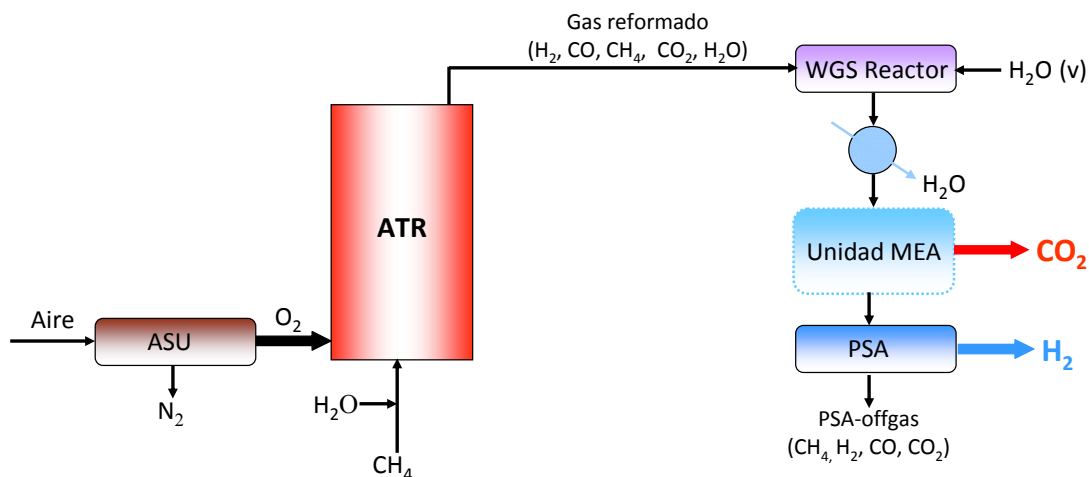
Una alternativa al reformado convencional de metano es la oxidación parcial con oxígeno (Partial Oxidation-POX) ya que en este proceso la reacción que tiene lugar es exotérmica (R1.6) y no es necesario un aporte externo de energía:



El proceso tiene lugar a presiones altas (20-40 bares) y temperaturas elevadas (1250-1400 °C). Al igual que en el reformado convencional, el gas de síntesis producido se enfría y se lleva a un reactor WGS. La purificación de H<sub>2</sub> se lleva a cabo de igual forma que en el reformado convencional por MEA + PSA. La eficiencia obtenida en el proceso POX es menor que la obtenida en el reformado con vapor, pero se puede utilizar un abanico de combustibles más amplio. Si el oxígeno necesario es suministrado por una unidad de separación de aire criogénica (ASU), la gran inversión y el consumo de energía necesarios en la unidad ASU se compensan por el ahorro en la etapa de captura de CO<sub>2</sub> a la salida del horno del reformador, que no es necesaria.

### *1.2.2.3. Reformado auto-térmico de metano (ATR)*

El reformado auto-térmico de metano (Auto-thermal Reforming-ATR) puede considerarse una combinación de los dos procesos descritos anteriormente (SR y POX). En este proceso, la reacción exotérmica de oxidación parcial de metano se utiliza como fuente de calor para la reacción de reformado de metano. CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> se alimentan juntos a un reactor adiabático donde tienen lugar tanto la reacción de reformado como la oxidación parcial de metano (Figura 1.12).



**Figura 1.12.** Esquema del reformado auto-térmico de metano (ATR).

El vapor de agua permite una alta conversión del combustible a hidrógeno a menor temperatura. Las temperaturas del proceso ATR son típicamente 950-1050 °C, aunque esto depende del diseño del proceso. Las ventajas de este proceso, en comparación con el reformado convencional, son que el coste de inversión para el reactor es más bajo y la ausencia de emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes del aporte externo de energía. Sin embargo, se requiere una alta inversión y tiene unos costes de operación derivados de la producción de O<sub>2</sub> en la unidad de separación de aire (ASU). Estos costes podrían rebajarse usando membranas de transporte de iones (ITM) para separar el aire [23], aunque esta tecnología no está todavía disponible a escala comercial.

#### 1.2.2.4. Reformado con membranas (MR)

El reformado con membranas es una nueva tecnología que se está desarrollando en los últimos años. El principio del proceso MR es similar al del reformado convencional SR. En el proceso MR la membrana está situada dentro de los tubos de reformado (Figura 1.13). En el proceso MR se producen simultáneamente reacciones de reformado y Water Gas Shift. Mientras la reacción de reformado tiene lugar, el hidrógeno producido es retirado continuamente de la zona de reacción a través de la membrana. Como se trata de una reacción en equilibrio, la retirada continua de uno de los productos desplazará la reacción de reformado (R1.5) hacia la derecha, resultando en una mayor conversión de metano y por tanto, mayor producción de H<sub>2</sub>. Por otra parte, usando membranas con

selectividad infinita, es decir, membranas que sólo permiten el paso de hidrógeno, pueden obtenerse purezas muy elevadas de  $H_2$  sin necesidad de usar el sistema de depuración de la corriente de reformado, es decir, sin necesidad de usar un reactor WGS y una unidad PSA. Además, como mediante este método la conversión de  $CH_4$  es mayor que usando los métodos convencionales, el reactor puede operar a bajas temperaturas. La combustión de los gases residuales en el exterior de los tubos en el horno genera poca cantidad de  $CO_2$  que puede separarse mediante MEA. Las condiciones de operación óptimas de este proceso son 500-600°C, 10-30 bar y relaciones agua-carbono 2.7-3.2 [22].

Como se comentó anteriormente, en este proceso tiene lugar también la reacción WGS dentro de los tubos. Por tanto, el CO producido es eliminado continuamente incrementando de esta forma la producción de  $H_2$ . Así pues, dentro de los tubos de reformado, en condiciones ideales (con conversión completa de  $CH_4$  y separación total de  $H_2$ ), los gases resultantes obtenidos en el exterior de la membrana (ver Figura 1.13) serían únicamente  $CO_2$  y  $H_2O$ . Condensando el  $H_2O$  se obtendría  $CO_2$  puro listo para comprimir y almacenar. Como esta situación no suele darse, el  $CO_2$  debe separarse del resto de gases mediante separación criogénica. El uso de esta técnica incrementa los costes del proceso, siendo éste uno de los principales inconvenientes del uso de esta tecnología. Además, para optimizar el proceso ha de crearse una diferencia de presiones entre ambos lados de la membrana. Para ello, una de las opciones es bajar la presión del lado permeado (el lado interno de la membrana coloreado en amarillo en Figura 1.13) introduciendo un gas inerte de barrido. En este sentido, el vapor de agua es el gas de barrido más adecuado, dada su disponibilidad y la facilidad con la que se separa del  $H_2$  producido. La energía requerida para vaporizar el agua supone una penalización que hace que el proceso no sea tan eficiente en términos de producción energética. Para usarlo a gran escala sería necesario disminuir el grosor de las membranas sin disminuir su selectividad o rebajar el precio de las mismas [22, 24].



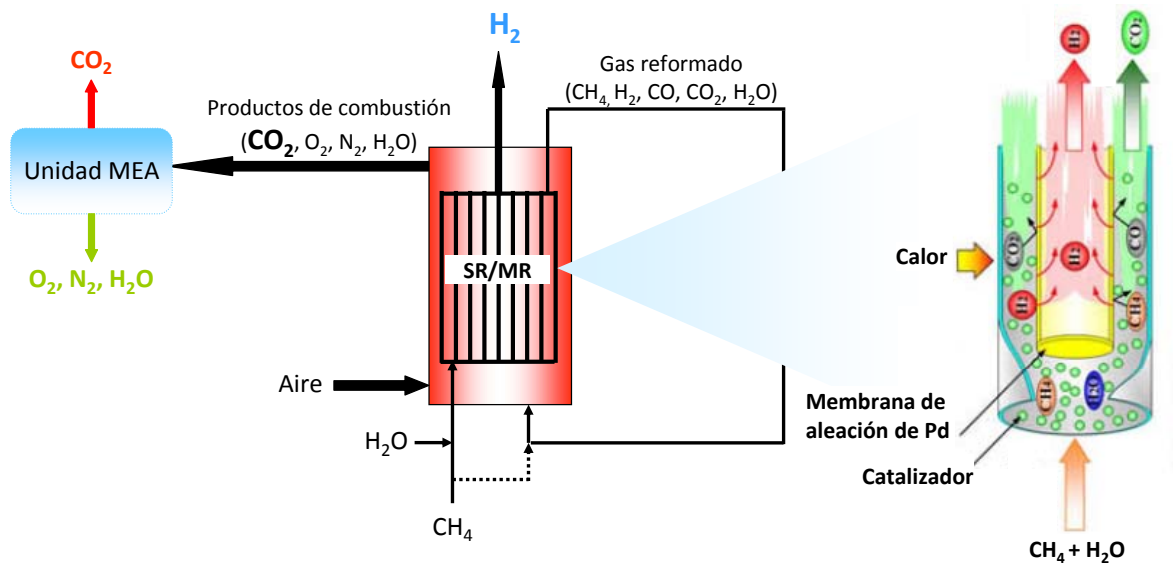


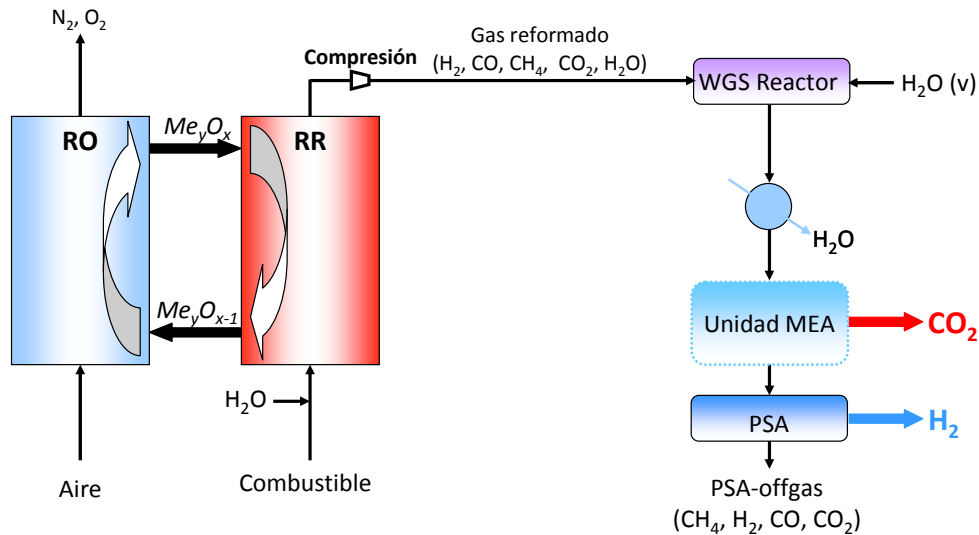
Figura 1.13. Esquema del reformado con membranas (MR)

### 1.2.3. Producción de H<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> utilizando tecnologías Chemical Looping

Las opciones de captura de CO<sub>2</sub> en los procesos de producción de H<sub>2</sub> convencionales descritos anteriormente implican un alto coste y/o una alta penalización energética. En los últimos años se han desarrollado tecnologías innovadoras de producción de H<sub>2</sub> a partir de gas natural que reducen significativamente el coste de la captura de CO<sub>2</sub>.

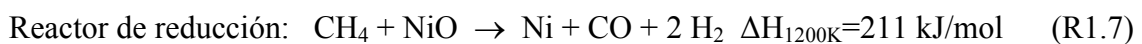
#### 1.2.3.1. Reformado auto-térmico de metano con transportadores sólidos de oxígeno

El reformado auto-térmico de metano con transportadores sólidos de oxígeno, también llamado Auto-thermal Chemical-Looping Reforming (CLRa) [25], es un nuevo método de producción de H<sub>2</sub> que se fundamenta en la tecnología de Chemical-Looping. Dicha tecnología [26] está basada en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno (TO) en forma de óxido metálico, evitando la mezcla de los gases de reformado con el nitrógeno del aire (Figura 1.14).



**Figura 1.14.** Esquema del proceso CLRa

Para esto se utilizan dos reactores interconectados. En el reactor de reducción, el óxido metálico se reduce por reacción con el combustible gaseoso, en este caso  $\text{CH}_4$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ , para dar una mezcla  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Posteriormente se regenera oxidándose con aire en el reactor de oxidación, obteniéndose a la salida una corriente compuesta por  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  sin reaccionar. En un sistema CLRa la relación aire/combustible se mantiene baja para evitar la oxidación completa del combustible a  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Para operar se requieren transportadores de oxígeno de Ni, debido a su alta capacidad catalítica para reformar el  $\text{CH}_4$ . Las principales reacciones que se producen en los dos reactores son:

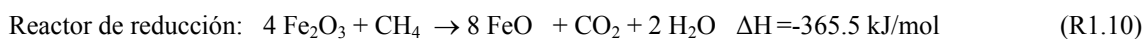


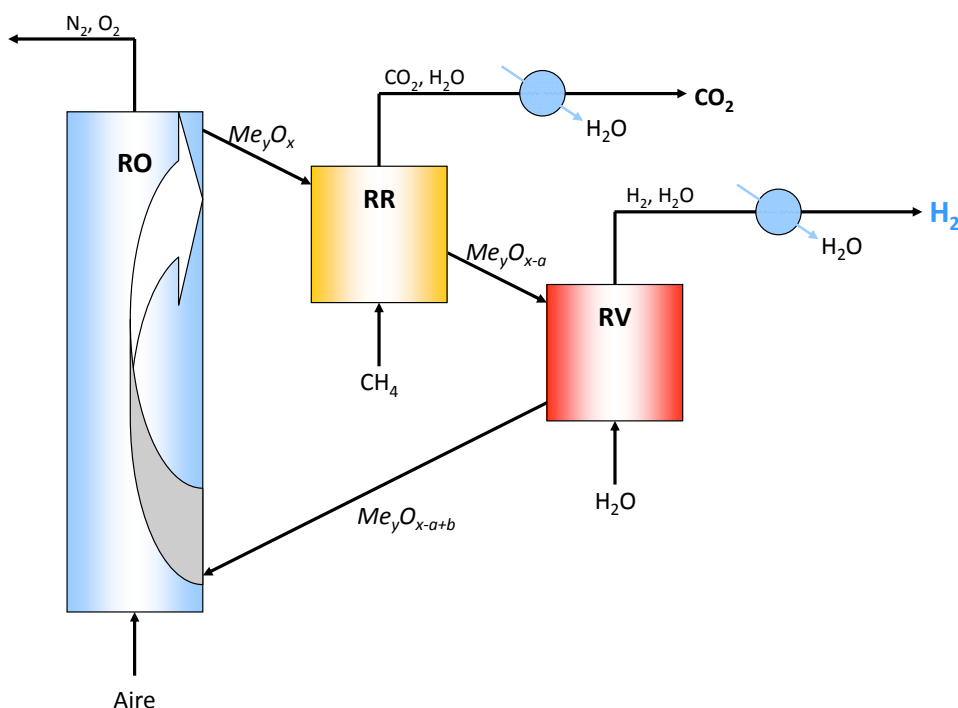
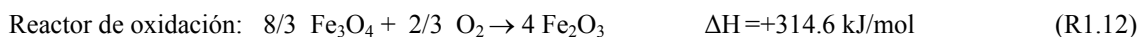
En el proceso convencional SR el calor necesario para que tuvieran lugar las reacciones de reformado era suministrado por la combustión de  $\text{CH}_4$  y/o los gases residuales procedentes del reformado, produciéndose en dicha combustión  $\text{CO}_2$ . En el proceso CLRa el calor necesario para convertir el combustible en gas de síntesis es suministrado por la reacción de oxidación, altamente exotérmica, y transportado por el sólido caliente al reactor de reducción.

Las principales ventajas del proceso CLRa son que se produce  $H_2$  a partir de metano o gas natural sin necesidad de un aporte de energía externo al sistema que implique emisiones de  $CO_2$ , como ocurría en el proceso SR, y que no es necesario utilizar una costosa etapa de separación de aire (ASU) para producir oxígeno, como en los procesos ATR y POX, ya que el oxígeno lo aporta el TO. Para maximizar la producción de  $H_2$  el gas de síntesis producido ( $CO + H_2$ ) se hace pasar por un reactor WGS. Finalmente, el gas se pasa por una etapa de purificación de  $H_2$  (MEA+PSA) produciéndose una corriente de  $CO_2$  puro para almacenar y una corriente de  $H_2$  listo para usar como combustible. Actualmente el proceso sólo está demostrado a 1 atm, siendo esta una desventaja, ya que hay que comprimir posteriormente el gas de síntesis para la reacción WGS y para la separación del  $H_2$  en la unidad PSA.

### 1.2.3.2. Descarbonización en una etapa

También llamado *Chemical Looping con tres reactores*. En este proceso la producción de  $H_2$  a partir de metano o gas natural se lleva a cabo en una sola etapa utilizando tres reactores (Figura 1.15) [27-29]. El TO empleado en este proceso debe tener más de un estado de oxidación y ser capaz de reaccionar con  $H_2O$  para dar  $H_2$ . Kang y col. [30] determinaron que sólo el óxido de Fe muestra todas las propiedades necesarias para el proceso. En el primer reactor el metano reacciona con el TO, el cual se reduce a  $FeO$ , para dar principalmente  $CO_2$  y  $H_2O$  (R1.10). Dicha reacción es fuertemente endotérmica. En el segundo reactor, el vapor de agua reacciona con el TO reducido procedente del reactor de reducción para formar hidrógeno (R1.11), oxidando el TO a  $Fe_3O_4$ , siendo dicha reacción ligeramente exotérmica. La corriente de salida de este reactor está compuesta de  $H_2$  y  $H_2O$ , por lo que tras una etapa de condensación se obtiene  $H_2$  de gran pureza. Por último, en el tercer reactor el TO se oxida completamente a  $Fe_2O_3$  con aire (R1.12) y queda listo para comenzar un nuevo ciclo. Esta última reacción es fuertemente exotérmica y sustenta el balance térmico de todo el sistema. De esta manera se obtiene una corriente de  $H_2$  puro sin necesidad de un reactor de intercambio shift (WGS) ni una etapa de separación y purificación del  $H_2$ .





**Figura 1.15.** Esquema del proceso de reformado de metano con vapor de agua en dos etapas

Sin embargo este proceso también presenta una serie de inconvenientes, como son: i) termodinámicamente el  $\text{CH}_4$  sólo se convierte totalmente a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  cuando se produce el paso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pero en este proceso para que se produzca la reacción R1.10 es necesaria la transformación del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  al menos a  $\text{FeO}$ , por lo que parte del  $\text{CH}_4$  se puede quedar sin convertir o pasar a  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ . Para minimizar este efecto es necesario que el reactor de reducción tenga varias etapas lo que dificulta el proceso; ii) la reacción del  $\text{FeO}$  (o  $\text{Fe}$ ) con el  $\text{H}_2\text{O}$  (R1.11) está favorecida termodinámicamente hacia la producción de  $\text{H}_2$  a baja temperatura, lo cual disminuye la velocidad de reacción. Debido a esto, la temperatura utilizada en el reactor es un compromiso entre la termodinámica y la cinética, lo que lleva consigo la necesidad de usar un gran exceso de vapor de agua para conseguir la oxidación del TO, produciendo una importante disminución en la eficiencia del proceso por la necesidad de evaporar y condensar gran cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### **1.2.4. Comparación entre las distintas tecnologías de producción de H<sub>2</sub> con captura de CO<sub>2</sub>**

Damen y col. [24] realizaron una comparación de varios procesos de producción de H<sub>2</sub> con captura de CO<sub>2</sub>. La Tabla 1.2 [24] resume los principales parámetros de rendimiento de los distintos procesos de producción de H<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> con captura de CO<sub>2</sub> citados hasta ahora. Las condiciones consideradas para realizar dicho estudio fueron las siguientes:

- ✓ En el cálculo de la eficacia de conversión se incluye la compresión de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> a 110 y 60 bar, respectivamente, en los procesos SR y ATR.
- ✓ Los cálculos referentes al proceso ATR se han realizado suponiendo como proceso para separar el O<sub>2</sub> del aire una membrana de transferencia de iones (ITM) [31].
- ✓ Los cálculos referentes al proceso MR se han realizado suponiendo un reactor de membrana de 1.7 MW<sub>H<sub>2</sub></sub>, usando gas de barrido para maximizar la concentración de CO<sub>2</sub> en el flujo retenido (es decir, minimizar la concentración de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>) para permitir el transporte directo y almacenaje. El H<sub>2</sub> está presurizado a 480 bar (en contraste con otras plantas de producción de H<sub>2</sub>, las cuales están estandarizadas en 60 bar) para permitir el rápido llenado de vehículos tanques a 350 bar [22].
- ✓ Los cálculos referentes al proceso CLRa se han realizado suponiendo reformado a alta temperatura y el proceso presurizado a 15 bar [32].
- ✓ Los cálculos referentes al proceso de descarbonización en una etapa se han realizado suponiendo el uso de un compresor de vapor, es decir, generando primero vapor a baja presión, recuperando calor de corrientes de baja temperatura (incluyendo el calor liberado en la condensación de vapor de agua) y después incrementando la presión a 22 bar por medio de un compresor [27].

Tabla 1.2. Principales parámetros de distintos procesos de producción de H<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> con captura de CO<sub>2</sub>.

Tecnología de conversión	Tecnología de captura de CO <sub>2</sub>	Eficacia de conversión (%)	mol H <sub>2</sub> /mol CH <sub>4</sub>	Eficacia de captura de CO <sub>2</sub> (%)	Coste (€/GJ <sub>H2</sub> )	Fuente
SR	MEA después de horno	61	2.17	90	9.5 [24]	[23]
	MDEA después de reactor WGS	73	2.42	85		[33]
ATR-ITM		74	2.59	90	8.1 [24]	[31]
MR a pequeña escala	Membrana de Pd	65	2.63	70	17.0 [24]	[22]
<b>Tecnologías Chemical-Looping</b>						
Descarbonización en una etapa		77	2.57	100	-	[27]
CLRa	MDEA después de reactor WGS	75	2.49	100	-	[32]

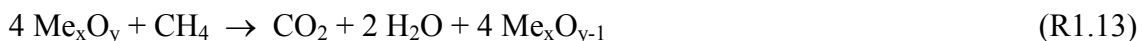
Como puede verse en la tabla 1.2 mediante el proceso SR convencional, usando una unidad MDEA después del reactor Shift se obtendrían 2.42 mol H<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub>, con una eficacia de captura de CO<sub>2</sub> del 85% y un coste de producción de hidrógeno de 9.5 euros/GJ<sub>H2</sub>. Estos costes podrían rebajarse produciendo H<sub>2</sub> mediante un proceso ATR, usando membranas de transporte de iones (ITM) para separar el aire [23], con una producción de H<sub>2</sub> mayor (2.59 mol H<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub>) que la correspondiente al proceso SR con MDEA, con una eficacia de captura de CO<sub>2</sub> similar. Mediante el proceso MR puede obtenerse la mayor producción de H<sub>2</sub> comparada con el resto de procesos mostrados, sin embargo es el más caro (17 euros/GJ<sub>H2</sub>) y por tanto puede usarse de momento para la producción de H<sub>2</sub> a pequeña escala, no a gran escala. Además, la eficacia de captura de CO<sub>2</sub> de este proceso es menor que la correspondiente al resto de procesos.

Mediante los procesos basados en Chemical Looping (CLRa y descarbonización en una etapa) podría llegar a obtenerse una cantidad de H<sub>2</sub> similar a los procesos de SR, ATR-ITM y MR, con una eficacia de captura de CO<sub>2</sub> cercana al 100%. Actualmente estos procesos están bajo investigación y no hay estudios económicos publicados acerca de los mismos. Sin embargo se prevé que, ya que en estos procesos la separación de CO<sub>2</sub> es inherente, los costes sean considerablemente inferiores al resto de tecnologías actualmente en uso.

### 1.3. REFORMADO DE METANO INTEGRADO CON UN SISTEMA CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (SR-CLC)

Como ha podido observarse en los apartados anteriores, existen múltiples opciones para producir  $H_2$  con y sin captura de  $CO_2$ , todas con ventajas y desventajas. Sin embargo, como ya se ha comentado también, el proceso SR es una tecnología asentada, siendo el proceso más usado hoy en día para producir  $H_2$  a partir de  $CH_4$  a gran escala, y parece ser que lo seguirá siendo en los próximos años [24]. Se considera, por tanto, que la investigación debería ir encaminada a tratar de mejorar este proceso, buscando una forma de proporcionar calor a las reacciones de reformado sin la necesidad de incorporar un sistema de separación de  $CO_2$  externo, es decir, buscar una forma de quemar combustible con separación de  $CO_2$  inherente. Por ello se ha propuesto la integración del sistema convencional SR con un sistema Chemical Looping Combustion, actuando esta última como fuente de calor para las reacciones endotérmicas de reformado.

El proceso Chemical Looping combustión (CLC) [26], al igual que otras tecnologías Chemical Looping, se basa en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico, evitando la mezcla de los gases de combustión con el nitrógeno del aire (Figura 1.17 a). Para esto se utilizan dos reactores interconectados. En el reactor de reducción, el óxido metálico se reduce a metal o a una de sus formas reducidas ( $Me_xO_{y-1}$ ) por reacción con el combustible gaseoso ( $C_nH_{2m}$ ), por ejemplo gas natural ( $CH_4$ ) o gas de síntesis ( $CO+H_2$ ) procedente de la gasificación del carbón, produciendo  $CO_2$  y vapor de agua (R1.13). Al condensar el agua se obtiene  $CO_2$  puro, pudiendo después comprimirse y almacenarse.

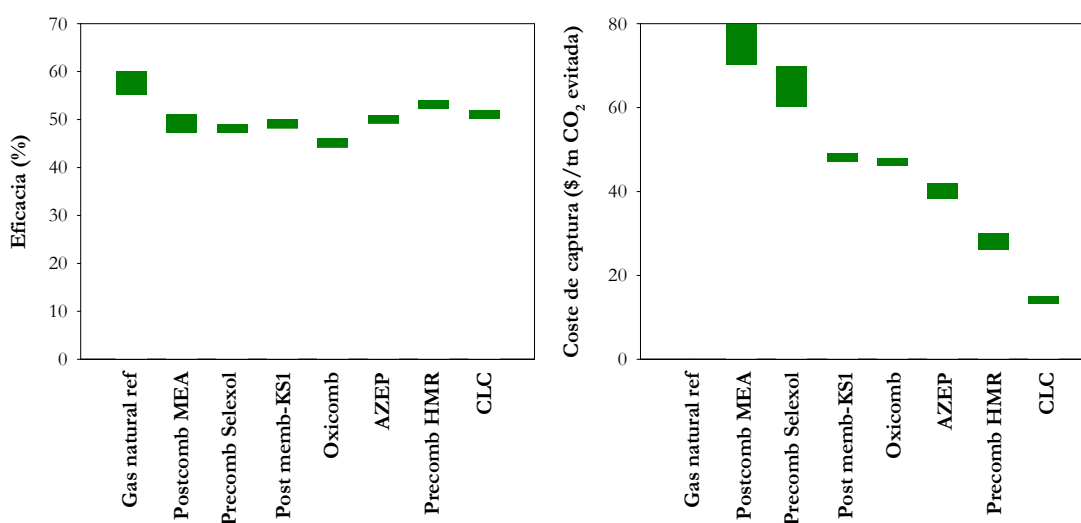


El transportador de oxígeno se regenera oxidándose con aire en el reactor de oxidación (R1.14), obteniéndose a la salida una corriente compuesta por  $N_2$  y  $O_2$  sin reaccionar.



La energía total puesta en juego en el proceso es la misma que en la combustión directa del combustible con el aire. La reacción 1.14 es fuertemente exotérmica, mientras que la reacción 1.13 puede ser endotérmica o exotérmica dependiendo del metal seleccionado como fase activa en el transportador de oxígeno y el combustible utilizado.

La principal ventaja de este proceso es que se obtiene  $\text{CO}_2$  prácticamente puro, no diluido en  $\text{N}_2$ , disminuyendo por tanto el gasto energético y de equipamiento asociado a tecnologías de separación del  $\text{CO}_2$  y/o de producción de oxígeno puro. A su vez su eficiencia energética es una de las mayores en comparación con otros métodos de captura de  $\text{CO}_2$ . La Figura 1.16 muestra una comparación de la eficacia energética para la producción de electricidad, a partir de gas natural, y de los costes de distintas tecnologías de captura de  $\text{CO}_2$  basada en los datos proporcionados por el IPCC [8]. Como se puede observar, la combustión con transportadores sólidos de oxígeno presenta ciertas ventajas respecto al resto de procesos, ya que la penalización energética es menor y sus costes son mucho más bajos.



**Figura 1.16.** Comparativa entre distintas tecnologías de captura de  $\text{CO}_2$  respecto a la eficacia energética y al coste de la captura.

Otra ventaja del proceso CLC es que no existe llama y la temperatura del reactor de oxidación no es muy elevada, por lo que la formación de  $\text{NO}_x$  térmico es escasa [34].

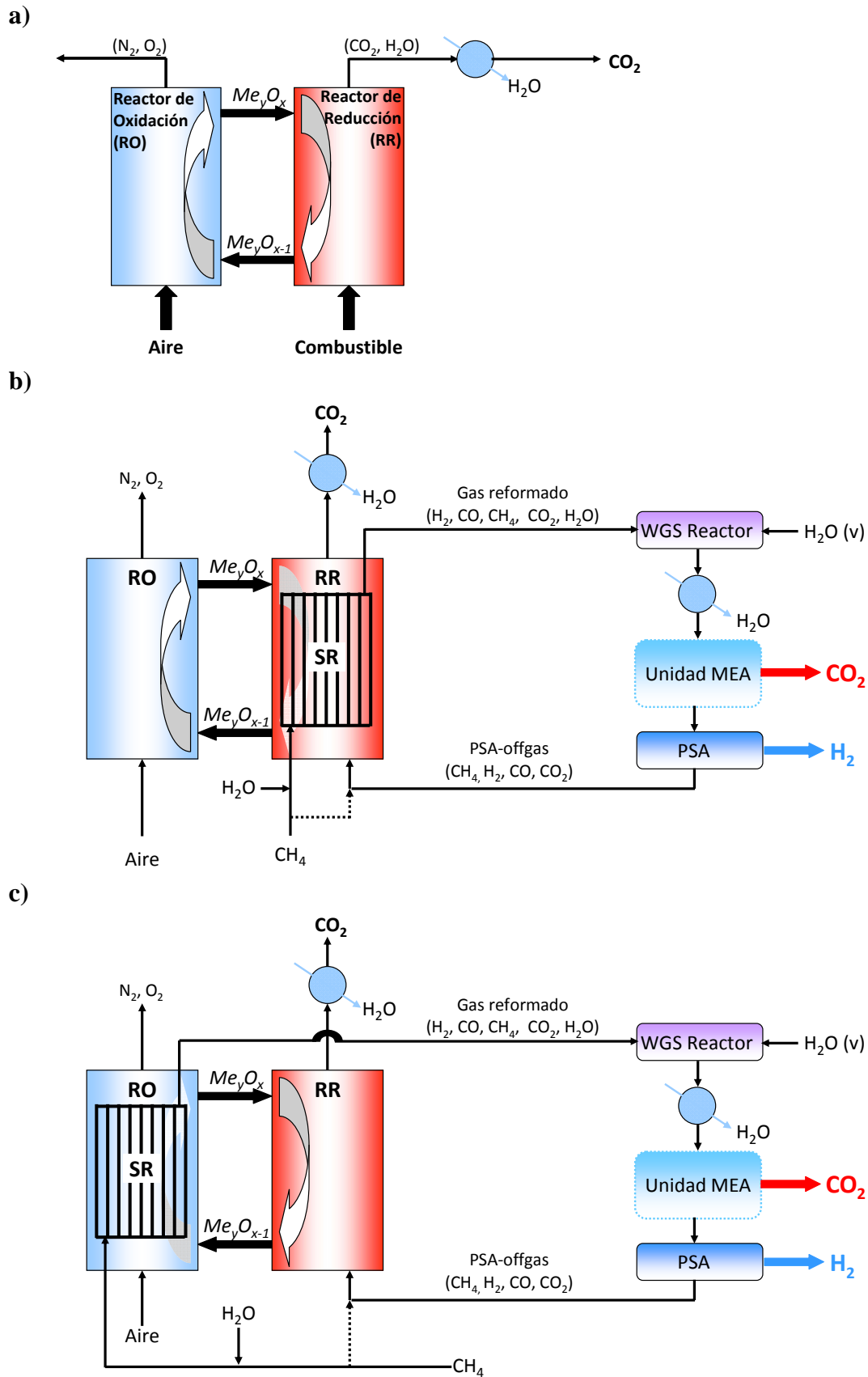
La tecnología CLC se encuentra actualmente en fase de investigación y desarrollo. Se han llevado a cabo experimentos de larga duración en plantas prototipo de 10  $\text{kW}_t$



construidas en la universidad de Chalmers y en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). La unidad de Chalmers operó durante más de 1300 horas usando diferentes transportadores sólidos de oxígeno de Ni y Fe, usando gas natural como combustible [35-38]. En estos experimentos se alcanzaron conversiones del combustible muy altas (98-99%). La unidad del ICB-CSIC operó durante 200 h, de las cuales 120 h fueron en combustión [39, 40], usando transportadores de Cu impregnados sobre alúmina. Se alcanzó una conversión completa de metano con una selectividad del 100% a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . A pesar de que se observaron pequeñas pérdidas de material, las partículas no se desactivaron y no se detectaron problemas de aglomeración en los reactores a  $800^\circ\text{C}$ . La instalación de mayor tamaño disponible se encuentra en la Universidad Tecnológica de Viena (TUV) y tiene un tamaño de  $140 \text{ kW}_t$  [41-43]. Además se está desarrollando un proyecto para la instalación de una planta de  $10 \text{ MW}_t$  en Alberta (Canadá) para la combustión de gas natural.

La tecnología CLC también se esta aplicando actualmente a combustibles sólidos. La mayor planta en continuo de CLC construida hasta la fecha se encuentra en la Universidad Tecnológica de Darmstad, Alemania ( $1 \text{ MW}_t$ ).

El uso de la tecnología CLC para quemar los gases combustibles de la corriente residual de la unidad PSA permitiría generar energía para las reacciones endotérmicas de reformado de  $\text{CH}_4$ , obteniendo hidrógeno con captura de  $\text{CO}_2$  inherente y sin penalización energética. El proceso propuesto en la presente tesis doctoral versa acerca de la integración de ambos procesos: el proceso SR y el proceso CLC. Este proceso, llamado en la literatura SR-CLC, fue propuesto por Ryden y col. [44].



**Figura 1.17.** a) Esquema del proceso CLC; b) Esquema del proceso SR-CLC con los tubos de reformado dispuestos en RR; c) Esquema del proceso SR-CLC con los tubos de reformado en RO.

En este proceso, el reformado de metano tiene lugar en reactores tubulares rellenos de catalizador de Ni al igual que un proceso de reformado con vapor convencional. Los tubos de reformado pueden situarse en el interior de cualquiera de los dos reactores del sistema CLC: en el RR (Figura 1.17 b) o en el RO (Figura 1.17 c). En caso de estar en el reactor de reducción el calor necesario para que tenga lugar el reformado es transportado por las partículas de transportador calientes desde el reactor de oxidación. En caso de situarse en el reactor de oxidación el calor se genera en el mismo reactor. Los gases de salida del reformador pasan por un reactor WGS, con el fin de maximizar la producción de  $H_2$ . Por último, tras condensar el agua, el  $H_2$  se separa del resto de componentes en una unidad de purificación de  $H_2$  (MEA+PSA).

La corriente residual de la unidad PSA, compuesta de  $CH_4$ , CO,  $CO_2$  y  $H_2$  se alimenta al RR del sistema CLC. En caso de ser necesario, una parte del  $CH_4$  inicial a reformar puede desviarse y alimentarse directamente en el RR del sistema CLC junto con la corriente residual procedente de la unidad PSA, para alcanzar la autotermicidad en el proceso. Como en el proceso convencional de CLC, la corriente gaseosa que sale de RR contiene únicamente  $CO_2$  y  $H_2O$ , siendo separados estos del  $N_2$  del aire, que sale por el RO. Tras condensar el  $H_2O$  se obtiene  $CO_2$  puro para comprimir y almacenar.

A diferencia del proceso CLRa, el reformado se realiza a presión por lo que la separación de  $H_2$  puede hacerse en una unidad PSA sin necesidad de realizar una compresión previa de los gases. Además el proceso SR-CLC no requiere de una etapa adicional de separación de  $CO_2$ . Así por tanto, la principal ventaja del sistema SR-CLC es que permite la obtención de  $H_2$  con captura de  $CO_2$  con el mínimo coste y sin disminuir la eficacia del proceso.

### 1.3.1. Transportadores sólidos de oxígeno

Un factor importante a tener en cuenta en el desarrollo de la tecnología SR-CLC es la selección de un transportador de oxígeno adecuado para el proceso CLC. Diferentes óxidos metálicos han mostrado un buen comportamiento en un sistema CLC [45-47]. Aquellos basados en níquel, cobre y hierro fueron los que mostraron los resultados más prometedores y mejores características para su uso en un proceso CLC [48-50]. Normalmente estos óxidos se combinan con un inerte, el cual actúa como un soporte poroso que aumenta el área superficial para la reacción, la resistencia mecánica y por tanto la resistencia a la atrición de los TOs [34, 48, 51]. Los soportes que se han empleado para la preparación de TOs son, entre otros: alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sepiolita ( $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), óxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxidos de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) estabilizados con itrio o lantano, óxidos y aluminatos de magnesio ( $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), bentonita, etc.

Los principales métodos que se han aplicado para la preparación de los TOs para su uso en CLC son: impregnación, granulación criogénica, spray drying, sol-gel, mezcla másica, extrusión, coprecipitación y precipitación-deposición [48, 49, 52-54]. Las proporciones entre fase activa e inerte y el método de preparación afectan a las propiedades finales del TO como se ha descrito en diferentes trabajos encontrados en la literatura [48, 55-57]. Una revisión exhaustiva de los diferentes materiales evaluados puede encontrarse en el trabajo de Adanez y col. [58]

Los transportadores sólidos de oxígeno deben poseer las siguientes características:

- ✓ **Elevada capacidad de transporte de oxígeno,  $R_O$** , definida como la masa de  $\text{O}_2$  transferida por unidad de masa del transportador:

$$R_O = \frac{\text{masa de oxígeno transferible}}{\text{masa de transportador}} = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (\text{E1.1})$$

donde  $m_{ox}$  es la masa del transportador de oxígeno completamente oxidado y  $m_{red}$  representa la masa del transportador de oxígeno en su forma reducida. La Tabla 1.3

presenta la capacidad de transporte de oxígeno de transportadores de oxígeno de Ni, Cu y Fe, con diferentes contenidos de metal. Como puede observarse las capacidades de transporte más altas son las obtenidas con NiO y CuO, exactamente el doble que las obtenidas con el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ , y mucho mayores que las obtenidas con el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Un mayor  $R_O$  significa que para transportar la misma cantidad de oxígeno se requiere un caudal de circulación de sólido menor, lo cual se traduce en un ahorro en los costes de operación.

$\text{Me}_y\text{O}_x(\%)$	CuO/Cu	$\text{Fe}_2\text{O}_3$		NiO/Ni
		$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$	
100	20.12	3.34	10.02	21.41
80	16.09	2.67	8.02	17.12
60	12.07	2.00	6.01	12.84
40	8.05	1.34	4.01	8.56
20	4.02	0.67	2.00	4.28

**Tabla 1.3.** Capacidad de transporte de oxígeno de diversos sistemas redox con diferentes contenidos de fase activa.

- ✓ **Elevada Temperatura de fusión.** Otro criterio a tener en cuenta es el punto de fusión del óxido metálico y de su forma reducida, ya que si fuese demasiado bajo las partículas del sólido podrían aglomerarse y causar problemas de operación en una planta CLC. La Tabla 1.4 muestra las temperaturas de fusión de distintos óxidos metálicos y metales.

Temperatura de fusión (K)	
Ni	1728
NiO	2228
Cu	1358
CuO	1719
Fe	1812
FeO	1650
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	1870
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1838

**Tabla 1.4.** Temperatura de fusión de distintos óxidos metálicos y metales.

Como puede observarse, las dos fases del Ni, NiO y Ni, y las fases del hierro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tienen puntos de fusión altos y no presentarían problemas en el rango de temperaturas de trabajo del proceso CLC. El punto de fusión del cobre metálico es el más bajo y podría presentar problemas de aglomeración operando a temperaturas superiores a 900°C.

- ✓ **Elevada reactividad.** El transportador debe poseer una alta reactividad, y mantener dicha reactividad con los ciclos. A mayor reactividad se requiere un menor inventario de sólidos en el sistema para conseguir la combustión completa. Los transportadores basados en níquel muestran una alta reactividad con H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, y una reactividad más baja con CO [59, 60]. Los transportadores basados en Cu ofrecen una alta reactividad con los tres gases combustibles H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> [61], mientras que los transportadores basados en hierro presentan por lo general una alta reactividad con H<sub>2</sub> y CO, y baja con CH<sub>4</sub> [62-65].
- ✓ **Ser capaz de convertir completamente el combustible en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.** La distribución de productos depende del sistema de reducción/oxidación considerado y de las condiciones de operación. Un análisis termodinámico llevado a cabo por Jerndal y col. [66] muestra que se puede conseguir la combustión completa de CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub> con los sistemas CuO/Cu y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a temperaturas típicas de un proceso CLC (800 y 1000 °C). Sin embargo, usando CH<sub>4</sub> como combustible, una mayor reducción del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hacia wustita (FeO) o Fe produce un aumento en las concentraciones de equilibrio de CO e H<sub>2</sub> con una disminución importante en la eficacia de combustión a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Igualmente, los transportadores de NiO presentan limitaciones termodinámicas y no pueden convertir todo el CH<sub>4</sub>, encontrándose pequeñas cantidades de CO e H<sub>2</sub> a la salida del reactor, con un máximo de conversión del 99-99,5%.
- ✓ **Alta resistencia a la atrición** y suficiente durabilidad para minimizar las pérdidas por elutriación del sólido. La velocidad de atrición del sólido está directamente relacionada con su vida media. A mayor velocidad de atrición, menor vida media y por tanto mayores costes de operación.

- ✓ **Deposición despreciable de carbono en el transportador**, que liberaría  $\text{CO}_2$  en el reactor de oxidación, disminuyendo la eficacia de captura del proceso global.
- ✓ **Bajo Coste.** El coste unitario total del transportador es la suma de varios factores, incluyendo el coste del óxido metálico, el soporte y el proceso de producción. Según datos facilitados por la London Metal Exchange el 31 de Julio de 2013 el precio del níquel es de 13.6 \$/Kg, el precio del cobre 6.8 \$/Kg y el precio del hierro 0.13 \$/Kg [67]. Como puede verse el níquel es el material más caro, siendo su precio mucho mayor que el de los otros metales, mientras que el hierro tiene un coste menor. Lyngfelt y Thunman [35] señalaron un coste de preparación a escala industrial de aproximadamente 1 \$/kg TO. A pesar de que estas cifras son bastante bajas, hay que destacar que el coste final del material dependerá de la vida media de las partículas. Es necesario que las partículas tengan una elevada vida media para reducir su contribución en el coste del proceso global.
- ✓ **Bajo impacto medioambiental y baja toxicidad**, para facilitar la gestión de los residuos generados y que no den lugar a contaminación ambiental, y reducir el riesgo de posibles problemas de salud que puedan derivarse de su manipulación.

Como ha podido observarse, los transportadores basados en cobre muestran altas velocidades de reacción y capacidad de transferencia de oxígeno, y no tienen restricciones termodinámicas para convertir completamente el combustible a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Además el uso de transportadores de cobre reduce el impacto ambiental derivado de los residuos generados durante el proceso CLC y es más barato que el níquel. El principal problema de estos transportadores está relacionado con los problemas de aglomeración que puedan presentarse como consecuencia del bajo punto de fusión del cobre, lo que obliga a trabajar a temperaturas por debajo de 1173 K.

Los transportadores de níquel han sido los materiales más extensamente tratados en la literatura. Han mostrado reactividades muy altas y buen comportamiento trabajando a altas temperaturas (900-1100 °C) en un proceso CLC, obteniéndose una conversión casi completa de metano. Sin embargo, este material presenta restricciones termodinámicas que se traducen en la no conversión completa de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , presentándose

pequeñas cantidades de CO e H<sub>2</sub> a la salida del reactor de reducción. Además el níquel es el más caro de los óxidos metálicos. Este problema puede subsanarse usando transportadores sintéticos con poco contenido en níquel, alta reactividad y poca velocidad de atrición. Los compuestos de níquel requieren además medidas de seguridad para su manejo, debido a su toxicidad y a los residuos derivados de su uso (finos) pueden causar problemas medioambientales.

Por su bajo coste y compatibilidad medioambiental, los transportadores de oxígeno de hierro son considerados como una opción atractiva para este proceso. Estos transportadores han mostrado suficiente reactividad en condiciones atmosféricas [48, 62, 68, 69] y presurizadas [70], presentan un alta reactividad con CO e H<sub>2</sub> (gases contenidos en la corriente residual PSA) y no poseen limitaciones termodinámicas, es decir, pueden convertir completamente el CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, si la reducción se para en la forma Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Además poseen una baja tendencia a la deposición de carbono [70] y no hay riesgo de formación de sulfuros o sulfatos a cualquier concentración o temperatura de operación cuando se usan combustibles que contienen azufre [66]. Por todo ello, la investigación en esta tesis se ha centrado en el uso de transportadores de hierro.

#### *1.3.1.1. Transportadores sintéticos de hierro*

Como se ha comentado anteriormente el uso de un soporte inerte para la fase metálica mejora las propiedades del transportador. Existen varios trabajos en la literatura que versan acerca de transportadores sintéticos de hierro usando diferentes soportes (sepiolita, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), diferentes métodos de preparación y contenidos de metal [59, 63, 65, 71]. Los óxidos de metal soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han mostrado reactividades muy altas con todos los gases combustibles, ausencia de aglomeración, bajas velocidades de atrición durante la operación en lecho fluidizado, y ausencia de deposición de carbono en las condiciones del sistema CLC.

Los compuestos de hierro requieren una atención especial debido a los diferentes estados de oxidación que presentan (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeO-Fe). Así pues, la capacidad de transporte de oxígeno en transportadores de hierro depende de la forma reducida final



alcanzada, siendo para la reacción  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  tres veces mayor que para la reacción  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ , y para esta última a su vez tres veces mayor que para la reacción  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La existencia de las distintas especies oxidadas de hierro depende de la composición del gas reductor y la temperatura. Sin embargo, sólo la transformación de hematita a magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) es válida para un proceso CLC. Reducciones mayores a wustita ( $\text{FeO}$ ) o hierro metálico ( $\text{Fe}$ ) provocarían una disminución en la pureza del  $\text{CO}_2$  obtenido en el reactor de reducción, debido al aumento de las concentraciones de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  en el equilibrio [66]. Además algunos autores encontraron problemas de aglomeración asociados a la reacción de magnetita a wustita [72, 73]. Sin embargo, usando alúmina como soporte en transportadores de hierro y parando la reducción en el óxido mixto  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  —que corresponderían al estado  $\text{Fe}^{+2}$  se obtendría, por tanto, una capacidad de transporte similar al sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ -, el transportador sí puede convertir completamente el gas en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [59].

Abad et al [63] usaron un transportador de oxígeno con un contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del 60% y alúmina como soporte, preparado por granulación en frío, en una planta en continuo de 300  $\text{W}_t$ . Se realizaron experimentos usando gas natural y gas sintético como combustibles a temperaturas que fueron desde los 800 a 950°C para un total de 40 h bajo condiciones de combustión. El transportador no dió señales de desactivación, aglomeración, deposición de carbono y se encontró muy baja atrición. La eficacia de combustión usando gas sintético fue alta, sobre el 99% para todas las condiciones de operación. Sin embargo, para la combustión de metano llegó sólo hasta el 94%.

### *1.3.1.2. Transportadores naturales*

Otra forma de obtener un transportador de oxígeno es encontrar minerales o residuos procedentes de procesos industriales con alto contenido en un óxido metálico reducible. Diversos autores estudiaron la ilmenita como posible transportador en CLC con combustibles gaseosos [65, 74-76]. Este mineral muestra una adecuada reactividad trabajando con gas de síntesis como combustible, pero la conversión trabajando con metano fue relativamente baja. El grupo de investigación del Profesor Lyngfelt [77-80] realizó una revisión de los minerales naturales y productos industriales de hierro y manganeso como posibles transportadores de oxígeno. Los materiales fueron probados

en un reactor de lecho fluidizado de laboratorio usando gas de síntesis y metano como combustible. Los residuos mostraron alta reactividad con los componentes del gas de síntesis y una reactividad modesta con metano.

#### *1.3.1.3. Transportadores bimetalicos*

Como ha podido verse hasta ahora es, precisamente, la poca reactividad que presentan los transportadores de hierro con metano una de las principales desventajas del uso de estos materiales en un proceso CLC. Este hecho podría subsanarse llevando a cabo la combustión vía CO e H<sub>2</sub>, gases que reaccionan más rápidamente con el hierro [62-65, 81]. Estos gases pueden formarse en reacciones secundarias en el proceso de combustión, tales como la reacción de reformado o la Water-gas Shift. Pueden obtenerse eficacias de combustión mayores aumentando la velocidad de reacción de reformado y que la combustión de CH<sub>4</sub> tenga lugar vía combustión de CO e H<sub>2</sub>. Varios investigadores [38, 46] encontraron que las partículas de NiO reaccionan con el CH<sub>4</sub> a través de la formación de CO e H<sub>2</sub>, debido a que el Ni metálico de la superficie de la partícula cataliza el reformado de metano. El hecho de que el níquel catalice la reacción de reformado de metano a CO e H<sub>2</sub> y la circunstancia de que el óxido de hierro reaccione más rápido con estos gases que con CH<sub>4</sub> sugiere que una combinación de ambos metales podría mostrar efectos sinérgicos y obtenerse de esta forma una velocidad de combustión global mayor que trabajando sólo con hierro como transportador.

##### *1.3.1.3.1. Adición química*

El níquel puede adicionarse de distintas formas en el proceso. Si se añade en la misma partícula del transportador de Fe se nombrará como adición química. En esta configuración, por tanto, ambos metales, hierro y níquel, quedan dispuestos sobre el mismo soporte. Diferentes autores han preparado transportadores de oxígeno bimetalicos de esta naturaleza. Lambert y col. [82] encontraron que impregnando NiO en un material con una estructura tipo espinela tanto el valor de la capacidad de transporte,  $R_O$ , como la reactividad aumentaban. Lagerbom y col. [83] probaron un transportador bimetalico Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en TGA y observaron que la adición de NiO a

partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mejoraba la reactividad, pero la dureza del transportador disminuía. Son y Kim [84], realizando experimentos en un reactor de lecho fluidizado en continuo, concluyeron que la reactividad de partículas de Fe-Ni/bentonita aumentaba al aumentar el contenido en NiO, siendo la relación  $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  óptima de 3 ( $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 75:25$ ). Además de óxidos mixtos con estructura tipo espinela y transportadores bimetálicos, se han propuesto como transportadores otros óxidos metálicos complejos como óxidos de metal con estructura de perowskita [85]. Sin embargo, la variación de sus propiedades químicas y mecánicas a largo plazo se desconoce y se requiere una mayor investigación con estos materiales para conocer su comportamiento en reactores de lecho fluidizado.

### 1.3.1.3.2. Adición física

La adición física de partículas de Ni en un lecho de partículas de hierro también ha sido investigada. En esta configuración ambos metales se encuentran dispuestos sobre soportes distintos. Se ha estudiado el comportamiento de estas mezclas para la combustión de  $\text{CH}_4$  en un proceso CLC realizando experimentos en lecho fijo [65, 86], reactor de lecho fluidizado discontinuo [73, 79, 87], instalaciones CLC en continuo de 300  $\text{W}_t$  [64, 88] y de 500  $\text{W}_t$  [65, 81]. Johansson y col. [59, 87] encontraron que un lecho de partículas de hierro con sólo un 3% en peso de partículas de níquel era suficiente para convertir completamente el metano. Además estos autores encontraron que el sistema mixto de óxidos metálicos producía significativamente más  $\text{CO}_2$  que la suma del  $\text{CO}_2$  obtenido con ambos óxidos por separado, dando evidencia de la sinergia obtenida usando óxido de níquel junto con el óxido de hierro. Ryden obtuvo resultados muy similares añadiendo físicamente partículas de  $\text{NiO}_{60}\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  en un lecho de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3_{60}\text{-MgZrO}_2$  [63, 73], en un lecho de ilmenita [64, 88] o de partículas de residuos de la industria del acero [71, 79]. Moghtaderi y Song [89] llevaron a cabo un análisis teórico de los parámetros cinéticos cuando se usan óxidos de metal mixtos. La mezcla se obtuvo por mezclado físico de partículas de un sólo óxido, y no se encontró un efecto claro de las diferentes partículas mezcladas físicamente sobre los resultados cinéticos de la mezcla.

#### *1.3.1.4. Selección de transportadores sólidos de oxígeno*

A tenor de los buenos resultados alcanzados en la literatura, en la presente tesis se optó primero por el desarrollo y estudio de transportadores bimetálicos Fe-Ni, obtenidos tanto por vía química como física. Los resultados se compararon con los obtenidos por un transportador sintético de hierro, sin mezclar con níquel. Se usó alúmina como soporte en todos los transportadores sintéticos, dadas las buenas propiedades que les confiere. Para completar el trabajo y en pos de tener una visión lo más amplia posible del uso de transportadores de hierro en un sistema SR-CLC, también se usaron como transportadores un residuo rico en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  procedente de la producción de alúmina y un mineral de hematita. A pesar de que los datos encontrados en bibliografía sobre transportadores naturales de hierro no eran muy prometedores, sobre todo en lo que se refiere a la combustión de metano, la presencia de gases muy reactivos como  $\text{H}_2$  y CO en la corriente residual de una unidad PSA, hizo que se pensara en utilizar también este tipo de materiales.

#### **1.3.2. Estado actual del desarrollo del proceso SR-CLC**

Hasta la fecha, el único trabajo encontrado en la literatura acerca de este sistema fue llevado a cabo por Ryden y Lyngfelt [44] en 2006, quienes realizaron un diseño preliminar del proceso. Para realizar dicho diseño hay que tener en cuenta que, si bien el sistema SR-CLC posee algunos elementos comunes con el sistema CLC, existen diferencias que hacen que su diseño sea distinto. Para empezar, se alimenta como combustible una corriente residual procedente de una unidad PSA que contiene  $\text{H}_2$ , gas muy reactivo, y se encuentra libre de azufre y otros compuestos que pueden envenenar al transportador. En segundo lugar, aquel reactor donde se sitúen los tubos de reformado ha de poseer unas dimensiones mayores, por razones obvias. Este diseño puede tener impacto sobre la fluidización de los transportadores sólidos, sin embargo no hay razones para pensar que este hecho pueda ralentizar la conversión de la corriente PSA-offgas. Sin embargo, mayores dimensiones del reactor implican mayor cantidad de sólidos en el mismo y por tanto mayor caída de presión a lo largo del lecho. Dado que la caída de presión es proporcional a la densidad del sólido sería deseable pues usar transportadores con baja densidad. Sin embargo también hay que tener en cuenta otras características

del transportador de oxígeno, como su reactividad con el combustible, su durabilidad y su precio. Otra opción sería reducir la altura del lecho disponiendo para ello los tubos horizontalmente y usando a tal efecto un reactor más bajo y más ancho, aumentando de esta forma la sección de paso del gas. Sin embargo esto se traduce en una menor velocidad del gas y por tanto, en posibles problemas de fluidización del sólido. Este hecho puede subsanarse disminuyendo la distancia entre tubos y por tanto construyendo un reactor más compacto. En el trabajo citado de Ryden y Lyngfelt [44] se realizan cálculos que muestran que una reducción de la distancia entre tubos de 0.24 a 0.20 m haría disminuir la cantidad total de partículas de transportador en un 35%.

Otra cuestión importante es la temperatura de trabajo en el reactor donde se sitúen los tubos de reformado. En general, se requieren temperaturas altas para conseguir eficacias altas de reformado, dada la naturaleza endotérmica de este proceso.

En aquel reactor donde se sitúen los tubos de reformado puede tener lugar una intensa erosión de los tubos de reformado por acción de las partículas de transportador. Como se comentó anteriormente, no se esperan problemas de corrosión, ya que el combustible que se alimenta, la corriente PSA-offgas, no contiene compuestos sulfurados potencialmente corrosivos. Además, si los tubos se sitúan en el reactor de reducción la velocidad del gas en dicho reactor es baja. Si por el contrario los tubos se situaran en el reactor de oxidación, las altas velocidades del gas necesarias para arrastrar a las partículas del transportador a través del riser supondrían problemas de erosión de los tubos.

Una de las ventajas que presenta este proceso respecto al proceso SR tradicional es que, al estar dispuestos los tubos de reformado dentro de un lecho fluidizado los coeficientes de transmisión de calor son muy elevados con respecto a otros coeficientes convectivos. Así por tanto, no se requerirán temperaturas tan altas como las necesarias usando un horno. Si la temperatura es más baja, menor será la cantidad de energía necesaria para precalentar los gases y por tanto podrá usarse más energía para el reformado, obteniéndose así mayores conversiones de  $\text{CH}_4$ .

Ryden y Lyngfelt [44] concluyeron finalmente que las dimensiones del reactor necesarias son razonables, y que el proceso SR-CLC tiene el potencial de obtener una selectividad más alta hacia la producción de  $H_2$  con captura de  $CO_2$  que el proceso convencional SR, debido al mejor aprovechamiento de la energía suministrada con la corriente residual procedente de la unidad PSA en el proceso SR-CLC, a las menores temperaturas requeridas y a las condiciones favorables de transferencia de calor. La configuración híbrida SR-CLC tiene el potencial de obtener hidrógeno con una alta selectividad y casi el 100% de captura de  $CO_2$  sin penalización energética. Sin embargo hasta la fecha no hay datos experimentales sobre el comportamiento de un sistema CLC usando la corriente residual de la unidad PSA como combustible y un transportador de oxígeno que cumpla los requisitos de ser estable a altas temperaturas y barato, ya que los inventarios vendrán determinados por las dimensiones necesarias para integrar los tubos de SR.

Además, un análisis de la integración energética del proceso SR con el proceso CLC, teniendo en cuenta las dos posibles localizaciones de los tubos de reformado (en el interior del reactor de oxidación o en el interior del reactor de reducción del sistema CLC), permitiría una optimización de la producción de  $H_2$  con captura de  $CO_2$  a partir de  $CH_4$ .

#### **1.4. TRABAJO REALIZADO Y APORTACIONES**

La presente memoria incluye un compendio de los siguientes trabajos publicados, referidos en números romanos en el texto:

I. P. Gayan, M. A. Pans, M. Ortiz, A. Abad, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano and J. Adanez Testing of a highly reactive impregnated  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit. *Fuel Processing Technology*, 2012, 96, 37-47.

II. M. A. Pans, P. Gayán, A. Abad, F. García-Labiano, L. F. De Diego and J. Adánez Use of chemically and physically mixed iron and nickel oxides as oxygen carriers for gas combustion in a CLC process. *Fuel Processing Technology*, 2013, 115, 152-163.

III. M. Ortiz, P. Gayan, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, A. Abad, M. A. Pans and J. Adánez Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion: Use of an iron-based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas. Journal of Power Sources, 2011, 196, 4370-4381.

IV. M. A. Pans, P. Gayán, A. Abad, F. García-Labiano, L. F. De Diego and J. Adánez Performance of a low cost iron ore as OC in a SR-CLC process. Enviado a I&EC research.

V. M. A. Pans, A. Abad, L. F. De Diego, F. García-Labiano, P. Gayán and J. Adánez Optimization of H<sub>2</sub> production with CO<sub>2</sub> capture by steam reforming of methane integrated with a chemical-looping combustion system. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 11878-11892.

Mi contribución como autor en cada uno de los artículos de esta memoria ha sido:

Artículos I, II y IV, responsable de la parte experimental, del análisis de los resultados y de la redacción del artículo.

Artículo III, responsable del análisis de los resultados.

Artículo V, responsable de llevar a cabo la simulación, análisis de resultados y redacción.

Además he participado en los siguientes trabajos presentados a congresos:

- **Con participación y asistencia:**

**CONGRESO:** 1<sup>st</sup> International Conference on Chemical Looping Combustion

**AUTORES:** M. Ortiz, L.F. de Diego, P. Gayán, M.A. Pans, F. García-Labiano, A. Abad, J. Adánez.

**TÍTULO:** Hydrogen production by steam reforming coupled with CO<sub>2</sub> capture by Chemical-Looping Combustion using mixed Fe-Ni OCs.

**CONTRIBUCIÓN:** Oral

**LUGAR Y FECHA:** Lyon (Francia), Marzo 2010.

**CONGRESO:** X Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC)

**AUTORES:** M.A. Pans, M. Ortiz, P. Gayán, J. Adánez.

**TÍTULO:** Producción de H<sub>2</sub> con captura de CO<sub>2</sub> por reformado de CH<sub>4</sub> con transportadores sólidos de oxígeno.

**CONTRIBUCIÓN:** Oral

**LUGAR Y FECHA:** Gerona (España), Mayo 2010.

**CONGRESO:** Conappice 2010

**AUTORES:** M. Ortiz, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, M.A. Pans, J. Adánez.

**TÍTULO:** Producción de H<sub>2</sub> con captura de CO<sub>2</sub> por reformado de metano integrado con un sistema de Chemical Looping Combustion.

**CONTRIBUCIÓN:** Oral.

**LUGAR Y FECHA:** Sevilla (España), Junio 2010.

**CONGRESO:** XI Reunion del Grupo Español del Carbón (GEC)

**AUTORES:** M.A. Pans, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez.

**TÍTULO:** Optimización de la producción de hidrógeno con captura de CO<sub>2</sub> por reformado de metano integrado con un sistema Chemical Looping Combustion.

**CONTRIBUCIÓN:** Oral

**LUGAR Y FECHA:** Badajoz (España), Octubre 2011.

**CONGRESO:** Conappice 2012

**AUTORES:** M.A. Pans, A. Abad, P. Gayán, F. García-Labiano, L.F. de Diego, J. Adánez.

**TÍTULO:** Producción de H<sub>2</sub> con captura de CO<sub>2</sub> por SR-CLC: análisis de las condiciones de operación óptimas.

**CONTRIBUCIÓN:** Póster

**LUGAR Y FECHA:** Madrid (España), Noviembre 2012.

**CONGRESO:** International Conference on Greenhouse Gas Technologies 11

**AUTORES:** Arturo Cabello, Pilar Gayán, Miguel Angel Pans, Cristina Dueso, Francisco García-Labiano, Alberto Abad, Luis F. de Diego and Juan Adanez.

**TÍTULO:** Evaluation of a highly reactive and sulphur resistant synthetic Fe-based OC for CLC using gaseous fuels.

**CONTRIBUCIÓN:** Oral

**LUGAR Y FECHA:** Kyoto (Japón), Noviembre 2012.





## **CAPÍTULO 2. RESUMEN**



## **CAPÍTULO 2. RESUMEN**

### **2.1. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**

El objetivo global de este trabajo es profundizar en el conocimiento del proceso SR-CLC. Más concretamente, los objetivos principales fueron:

- ✓ Desarrollo y caracterización de transportadores de oxígeno basados en Fe adecuados para el proceso SR-CLC, tanto sintéticos como naturales de bajo coste.
- ✓ Estudio del comportamiento de los transportadores en operación en continuo en CLC.
- ✓ Optimización energética del proceso.

Los transportadores se caracterizaron textural y estructuralmente por medio de distintas técnicas. Las propiedades estructurales analizadas fueron: la superficie específica, medida por fisisorción de  $N_2$ ; la estructura cristalina, medida por difracción de rayos X (XRD); la porosidad y distribución de tamaño de poros, medida por porosimetría de mercurio; la dureza, medida mediante la resistencia a la rotura; y la densidad aparente, medida pesando un volumen conocido de TO y suponiendo que la porosidad del lecho supone un 45% del volumen. Las fases cristalinas se determinaron por difracción de rayos X. La reactividad de los transportadores se determinó por termogravimetría a través de la medida de su reactividad durante multiciclos redox. Se usó un lecho fluidizado discontinuo para conocer la distribución de productos en el proceso de combustión, comportamiento respecto a la aglomeración y tendencia a la deposición de carbono, realizándose ciclos redox con  $CH_4$  como gas reductor a diferentes temperaturas. Se estudió así mismo la variación de las propiedades estructurales y texturales de los transportadores durante los ciclos redox.

En la instalación semipiloto en continuo, con dos lechos fluidizados interconectados de  $500W_t$  disponible en el ICB-CSIC, se estudió el comportamiento de los transportadores y su capacidad de obtener combustión completa a  $CO_2$  y  $H_2O$ , usando como combustible una mezcla de  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  para simular la composición de una corriente residual de PSA, así como metano o gas de síntesis, a efectos comparativos.

Así mismo se estudió también el efecto de las principales variables de operación (temperatura, flujo de gas combustible, caudal de circulación, relación TO/combustible, etc.) sobre la distribución de productos y la eficacia de combustión.

Por último se determinaron las condiciones óptimas de funcionamiento del proceso SR-CLC con el fin de maximizar la producción de  $H_2$ , trabajando con un TO sintético de hierro, realizando para tal fin balances de masa y energía al sistema SR-CLC.

De acuerdo con la información publicada hasta ahora en la bibliografía, los transportadores de hierro poseen una reactividad con metano inferior a la que presentan los transportadores de níquel y cobre. La adición, ya sea física o química, de pequeñas cantidades de níquel a transportadores de hierro, reporta grandes beneficios sobre la reactividad del transportador de hierro con metano, debido a la actividad catalítica del níquel en el reformado de  $CH_4$ , convirtiéndolo en  $H_2$  y  $CO$ , gases mucho más reactivos con el hierro. Así, por tanto, lo primero que se investigó fue el efecto de la adición de níquel, tanto química como física, sobre un transportador de sintético de hierro. Con el fin de poder observar dicho efecto inicialmente se desarrolló un transportador sintético de base Fe (**artículo I**). La preparación del mismo tuvo lugar por impregnación húmeda incipiente sobre un soporte comercial de alúmina y posterior calcinación. El transportador fue caracterizado textural y estructuralmente, así como por termogravimetría (TGA) y en lecho fluidizado discontinuo. Por último se estudió su comportamiento en la planta CLC en continuo para la combustión de  $CH_4$  y PSA-offgas. Se llevaron a cabo un total de 46 horas de operación, de las cuales 40 corresponden a condiciones de combustión. Se analizó el efecto de la temperatura de combustión en el reactor de reducción del sistema CLC, la relación TO/combustible, así como la naturaleza del combustible sobre la eficacia de combustión.

Los resultados obtenidos con el transportador de hierro se compararon con los obtenidos con mezclas físicas y químicas de óxidos de Fe y Ni (**artículo II**). Primero se desarrollaron y caracterizaron transportadores bimetalicos Fe-Ni, obtenidos por impregnación húmeda incipiente, con ambos metales soportados sobre la misma partícula de alúmina (mezcla química). Los transportadores fueron caracterizados textural y estructuralmente, así como por termogravimetría y en lecho fluidizado discontinuo. Una vez caracterizados, aquel transportador bimetalico que mostró mejores

resultados fue probado en la instalación semipiloto CLC en continuo. Se llevaron a cabo un total de 38 horas en planta CLC en continuo con el transportador bimetálico químicamente mezclado en condiciones de operación, de la cuales 32 corresponden a horas de combustión. La adición física de níquel se llevó a cabo añadiendo un transportador de níquel sobre un lecho de partículas del transportador sintético de hierro. Por tanto, en la mezcla física, ambos metales quedan soportados sobre partículas distintas. La mezcla física se probó en la planta semipiloto CLC en continuo de 500 W<sub>t</sub>. Se llevaron a cabo 56 horas de operación, de las cuales 50 corresponden a condiciones de combustión. En los experimentos realizados en continuo con los transportadores bimetálicos química y físicamente mezclados se analizó el efecto de la temperatura del reactor de reducción, la relación TO/combustible y la naturaleza del combustible sobre la eficacia de combustión.

Se utilizaron asimismo transportadores de oxígeno de hierro naturales. Primero se utilizó un residuo obtenido en el proceso de producción de alúmina (**artículo III**), con un contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 71%. A continuación se investigó un mineral (**artículo IV**), con un contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 76%. Los transportadores naturales se prepararon por molienda y tamizado, y posterior calcinación. A continuación se caracterizaron en TGA y fueron probados en continuo en la planta semipiloto CLC de 500 W<sub>t</sub>. Se estudió el efecto de la temperatura y la relación transportador/combustible sobre la eficacia de combustión. Con el fin de mejorar las eficacias de combustión obtenidas se aumentó el peso del lecho de partículas de residuo en el reactor de reducción, incrementando la altura del lecho para tal fin. Posteriormente se estudió de nuevo la adición física de un transportador de Ni a un lecho de partículas de mineral sobre la eficacia de combustión en la planta CLC en continuo. Se realizaron un total de más de 50 horas de operación con cada TO natural, de las cuales más de 40 horas correspondieron a alimentación de combustible.

Por último se determinaron las condiciones óptimas de funcionamiento del proceso SR-CLC con el fin de maximizar la producción de H<sub>2</sub>, trabajando con un TO de hierro (**artículo V**). Para ello se realizaron balances de masa y energía al sistema SR-CLC. En primer lugar se realizó un estudio variando dos parámetros externos al sistema CLC, como la conversión de CH<sub>4</sub> en el proceso de reformado y la eficacia de la unidad de separación PSA y se observó el efecto de estas variables sobre el balance de energía

global, el porcentaje de  $\text{CH}_4$  a alimentar al sistema CLC y la producción de  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$  alimentado. Una vez determinadas las mejores condiciones de operación, es decir, aquellas que maximizaban la producción de hidrógeno, se procedió al estudio del efecto de dos variables internas del proceso CLC, como son la conversión del TO y el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el TO sobre la producción de  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$  alimentado. Además, se estudió el efecto de utilizar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte, que permite la formación del compuesto  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  como producto en la reducción del TO. Finalmente se estudió también la influencia de colocar los tubos de reformado en el reactor de reducción o situarlos en el reactor de oxidación.

## 2.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.2.1. Preparación de transportadores sólidos de oxígeno

Los TO son combinaciones de un óxido metálico como fase activa que aporta el oxígeno necesario para la reacción de combustión y un inerte que actúa como soporte o matriz proporcionando dureza, estabilidad y superficie de reacción. La elección del soporte y del método de preparación son determinantes para propiedades posteriores del TO, como el grado de dispersión de la fase metálica, la interacción metal-soporte y la resistencia mecánica de las partículas. Además, debe tenerse en cuenta el escalado posterior del proceso. Un método de preparación adecuado permite preparar cargas importantes de material de modo rápido y económico, con procesos aplicables fácilmente, no sólo a nivel de laboratorio sino también a nivel industrial.

En este trabajo se ha seleccionado  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como fase activa por su baja toxicidad, bajo coste, compatibilidad medioambiental y capacidad de convertir completamente el metano en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Así mismo, se sintetizaron transportadores bimetálicos Fe-Ni, con diversos contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y NiO con el fin de estudiar el efecto del NiO en la reactividad del TO. Por último, con el objetivo de disminuir costes, se llevó a cabo el estudio de transportadores de hierro naturales, es decir, no sintetizados, concretamente un mineral de hematita y un residuo de la producción de alúmina.

### *2.2.1.1. Transportador sintético de hierro*

Para la preparación del transportador sintético de hierro se seleccionó como soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a su disponibilidad comercial, a sus buenas propiedades de fluidización y estabilidad térmica, a la posibilidad de su uso en la producción de partículas a gran escala y porque permite formar el óxido mixto  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , que aumenta la capacidad de transporte de oxígeno del TO y permite la combustión completa a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Concretamente se usaron como soporte partículas de 0.1-0.3 mm de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Puralox NWa-155, Sasol Germany GmbH), con una densidad de  $1.3 \text{ g/cm}^3$  y una porosidad de 55.4 %.

El transportador sintético de hierro se preparó mediante impregnación húmeda incipiente. El transportador se preparó usando una solución caliente de nitrato de hierro, para aumentar la solubilidad del nitrato. El transportador se preparó por adición de un volumen de solución saturada de nitrato de hierro (3.8 M) igual al volumen total de poros de las partículas del soporte. La solución acuosa saturada, a 60-80°C, se añadió lentamente a las partículas de alúmina, las cuales se encontraban en agitación en un mezclador planetario a 80°C. Posteriormente las partículas de transportador se calcinaron en una mufla a 550 °C en atmósfera de aire durante 30 minutos, para la descomposición del nitrato a óxido. La carga deseada de fase activa se logró mediante la aplicación de dos pasos sucesivos de impregnación - calcinación. Por último, el TO se calcinó en una mufla durante 1 hora a 950 °C en atmósfera de aire.

### *2.2.1.2. Transportador sintético de níquel*

El transportador de níquel se preparó también por el método de impregnación húmeda incipiente. Se usaron como soporte partículas de 0.1-0.3 mm de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , obtenidas por calcinación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 1150 °C durante 2 horas, con una densidad de  $2.0 \text{ g/cm}^3$  y una porosidad de 47.3 %.

En este caso consistió en la adición de un volumen de solución saturada de nitrato de níquel (6 M), igual al volumen total de poros de las partículas del soporte. La solución acuosa saturada se añadió lentamente a las partículas del soporte, las cuales se



encontraban con agitación a 80°C. La carga deseada de fase activa se logró mediante la aplicación de dos pasos sucesivos de impregnación - calcinación. La calcinación se realizó en una mufla a 550 °C en atmósfera de aire durante 30 minutos para descomponer el nitrato de níquel en óxido de níquel. Por último, el TO se sinterizó en una mufla durante 1 hora a 950 °C en atmósfera de aire.

### *2.2.1.3. Transportadores bimetálicos Fe-Ni obtenidos por vía química*

Los transportadores bimetálicos se prepararon igualmente por el método de impregnación húmeda incipiente. Primero se impregnó el hierro sobre partículas de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la forma descrita en el apartado 2.2.1.1. Así las partículas de transportador se calcinaron en una mufla a 550 °C en atmósfera de aire durante 30 minutos. La carga deseada de fase activa se logró mediante la aplicación de dos pasos sucesivos de impregnación - calcinación. Tras la impregnación del hierro se impregnó el níquel mediante pasos sucesivos de impregnación-calcinación, con una solución de nitrato de níquel con la concentración requerida para producir diferentes proporciones Fe:Ni, de 1.4 a 10. Finalmente las partículas se calcinaron en una mufla durante 1 hora a 950 °C en atmósfera de aire.

### *2.2.1.4. Transportadores bimetálicos Fe-Ni obtenidos por vía física*

El transportador bimetálico obtenido por vía física se preparó mezclando dos transportadores, el transportador de hierro comentado en el apartado 2.2.1.1., y el transportador sintético de níquel comentado en el apartado 2.2.1.2.

### *2.2.1.5. Transportadores de hierro naturales*

Como se comentó en la introducción, minerales de hierro naturales como la ilmenita o residuos de hierro procedentes de la industria han despertado recientemente un gran interés para su uso como transportadores sólidos de oxígeno en un sistema CLC.

En este trabajo se usó un residuo de la producción de alúmina. El residuo, llamado “sand process” o “sand fraction”, está compuesto principalmente por óxido de hierro y constituye la fracción gruesa (partículas de más de 150  $\mu\text{m}$  de diámetro) del residuo

principal de la producción de alúmina, el llamado “red mud”. El residuo fue suministrado por Alcoa Europe-Alúmina Española S.A., y no tiene uso comercial. De hecho su gestión constituye una parte importante del coste total de la producción de alúmina, debido a la gran cantidad de este residuo generada, constituyendo un 55-65% del material crudo procesado [90-92]. El uso de este material como transportador en un sistema CLC puede reducir el coste asociado a la producción de un transportador de oxígeno y a su vez proveer de una solución a la gestión de este residuo.

El residuo fue calcinado a 1200°C en una mufla durante 6 horas para alcanzar su máximo estado de máxima oxidación y aumentar su dureza. Posteriormente el sólido fue tamizado para obtener un tamaño de 100-300 µm.

El otro transportador de oxígeno de base hierro de origen natural utilizado fue un mineral de hierro procedente de la mina de hematita situada en Tierga (Zaragoza), suministrado por la empresa PROMINDSA. El mineral fue molido inicialmente en un molino de mandíbulas. A continuación fue molido de nuevo en un molino de bolas y calcinado a 950°C durante 12 horas para aumentar su dureza. Por último las partículas de sólido se tamizaron para obtener la fracción 100-300 µm.

### **2.2.2. Caracterización físico-química**

Todos los TO utilizados en esta tesis fueron caracterizados física y químicamente mediante el empleo de diferentes técnicas, tanto muestras frescas como las usadas en planta en continuo, con el fin de conocer los posibles cambios que pudiesen haber experimentado tras su uso en operación en continuo.

La dureza mecánica de una partícula se midió en un dinamómetro Shimpo FGN-5X y la resistencia a la rotura se consideró como el valor promedio de al menos 20 mediciones. La distribución de tamaño de partículas (PSD) se determinó con un equipo LS 13 320 de Beckman Coulter. La porosidad y distribución de tamaño de poros se analizó mediante porosimetría de mercurio en un equipo Quantachrome PoreMaster 33. El área superficial se determinó con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un equipo Micromeritics ASAP 2020. La densidad aparente se determinó pesando un volumen conocido de muestra y suponiendo una porosidad del lecho de 0.45. En los

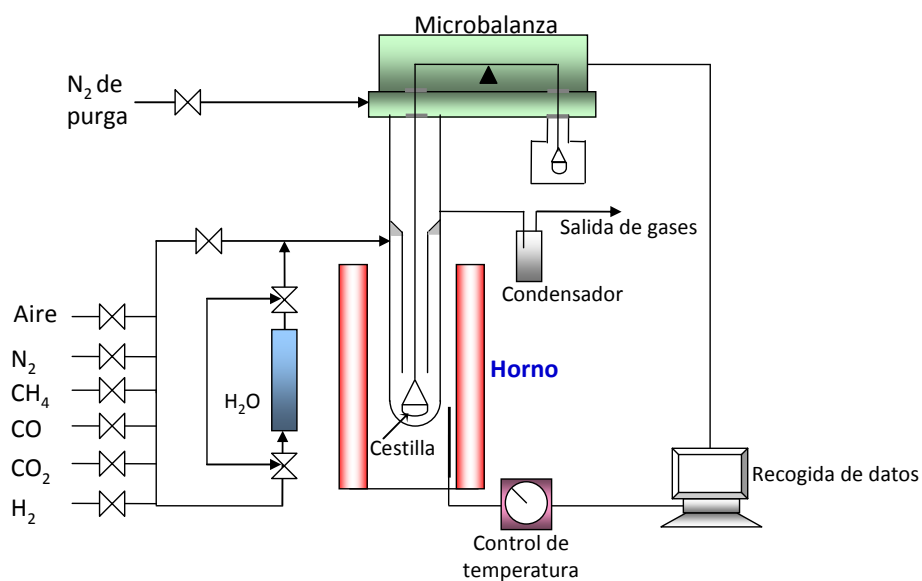
artículos anexados en esta tesis se presenta en las tablas de propiedades de los transportadores la densidad específica de las diferentes muestras, medida mediante picnometría de helio, usando un equipo Micromeritics AccuPyc II 1340. Para determinar las fases cristalinas presentes en todos los transportadores de oxígeno preparados en este trabajo se utilizó un difractómetro de polvo cristalino Bruker D8 Advance Series 2, dotado de una fuente de rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo. La microestructura de las partículas y la distribución de los elementos en el sólido fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa, con un analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li). Para analizar la sección interna de las partículas estas fueron embebidas en una resina, cortadas con un disco de diamante y pulidas. La composición química de los TO se determinó por espectrometría de emisión atómica (ICP) con un analizador ICP-AES Jobin Yvon 2000.

### **2.2.3. Análisis termogravimétrico**

Una vez realizada la caracterización físico-química de los TO se analizó su capacidad de transporte y reactividad, tanto en la reacción de reducción como en la de oxidación. Esta reactividad se determinó por análisis termogravimétrico (TGA), el cual se basó en la medición de la variación del peso con respecto al tiempo a una determinada temperatura en distintas atmósferas de reacción. En el caso de análisis de TO, el cambio de peso experimentado se debe a procesos de oxidación y reducción de los óxidos metálicos que constituyen la fase activa del TO. Los experimentos en TGA permiten analizar la reactividad de los TO bajo condiciones bien definidas de concentración.

#### *2.2.3.1. Descripción del equipo*

El equipo experimental utilizado para el análisis de la reactividad de los TO consta principalmente de un sistema de alimentación de gases, una termobalanza CI Electronics y un sistema de recogida de datos. La termobalanza consta fundamentalmente de una microbalanza situada en la parte superior o cabeza, un reactor de cuarzo, un horno eléctrico donde está situado el reactor y un sistema de medición y control de la temperatura en el interior del horno, ver Figura 2.1 y Figura 2.2.



**Figura 2.1.** Esquema de la balanza termogravimétrica.



**Figura 2.2.** Imagen de la instalación de la TGA

El horno puede operar a temperaturas hasta 1000 °C y se calienta por medio de resistencias eléctricas. Posee un termopar que está conectado a un módulo de control de temperatura, que permite medir y controlar la velocidad de calentamiento del mismo, y por tanto, de la muestra. En su interior se aloja el tubo de cuarzo o reactor, cuyo

diámetro interno es de 24 mm. La TGA está conectada a un ordenador que registra continuamente la temperatura, el peso de la muestra y su variación con el tiempo.

La muestra sólida se coloca en una cestilla suspendida de un brazo de la TGA y se sitúa en la parte inferior del tubo de reacción. La cestilla utilizada tiene 8 mm de altura, 14 mm de diámetro y está construida con una malla de platino para prevenir su corrosión y para reducir la resistencia a la transferencia de materia en torno al sólido.

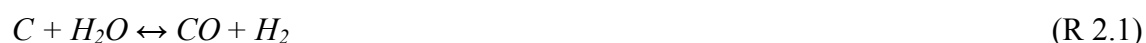
El reactor de cuarzo está formado por dos tubos concéntricos de 10 y 24 mm de diámetro interno. El gas entra por la parte superior y desciende por la sección anular entre los dos tubos hasta llegar a la cestilla con la muestra. En este recorrido el gas se calienta hasta alcanzar la temperatura del horno. Una vez el gas llega a la cestilla que contiene el TO, reacciona y abandona la zona de reacción por el interior del tubo de diámetro más pequeño. Para evitar que el mecanismo interno de la microbalanza quede expuesto a los gases de reacción y prevenir la corrosión en las partes electrónicas, se introduce por la cabeza de la TGA un flujo constante de nitrógeno (9 l<sub>N</sub>/h) para evitar que los gases provenientes de la zona de reacción lleguen a la cabeza.

El análisis termogravimétrico realizado con los TO consistió en realizar ciclos de reducción con CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y CO, y oxidación con aire. Entre cada periodo de reducción y oxidación se purgó el reactor con N<sub>2</sub> durante un par de minutos para evitar el contacto entre los gases alimentados. Con cada TO se realizaron al menos cinco ciclos. Se observó que tras el primer ciclo, para el cual la velocidad de reducción fue menor, el TO se estabilizaba, siendo los cuatro ciclos siguientes casi idénticos. Se utilizó el quinto ciclo para realizar los cálculos.

El contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activo de los distintos TO se determinó por reducción completa de la muestra con un 15 % de hidrógeno en a 950°C.

El caudal empleado en todos los experimentos realizados en TGA fue de 25 l<sub>N</sub>/h con objeto de evitar las oscilaciones que se producen en la pesada al usar caudales muy grandes. Se empleó un peso de la muestra de ~ 50 mg, el cual es suficientemente grande para que la TGA sea capaz de detectar la variación de peso durante las reacciones (sensibilidad significativa ~0.05 mg) y a la vez lo más pequeño posible para disminuir

la resistencia del gas a la difusión interparticular [93]. Dado que los TO van a ser usados en un proceso SR-CLC y destinados por tanto a quemar una corriente simulada procedente de una unidad de separación PSA, se ha de conocer la reactividad de estos con CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y CO, gases reductores presentes en la corriente PSA-offgas. Se usaron por tanto CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y CO con una concentración del 15%. En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de las concentraciones de los gases de reacción y las temperaturas empleadas en los experimentos realizados. Junto con CH<sub>4</sub> se alimentó un 20% de H<sub>2</sub>O al reactor para evitar la deposición de carbono. De esta forma el vapor de agua gasifica el posible carbono que pueda formarse (R 2.1). Para alimentar dicho vapor al sistema, los gases de reducción se pasaron por un borboteador con agua destilada que se calentaba mediante una resistencia hasta la temperatura deseada. De este modo, los gases se saturaban con la cantidad de agua correspondiente a la presión de vapor a la temperatura fijada. En otros casos, cuando se trabaja con CO como gas reductor, se requiere CO<sub>2</sub> para evitar la formación de carbono por la reacción de Boudouard (R 2.2). Siempre se empleó N<sub>2</sub> para cerrar el balance y aire al 100% como gas de oxidación. Los experimentos se realizaron a 950°C, 880°C y 830°C, temperaturas similares a las utilizadas durante la experimentación en la planta en continuo.



Mediante los experimentos en TGA puede determinarse a su vez la capacidad de transporte de oxígeno del TO,  $R_{O,TO}$  definida como:

$$R_{O,TO} = R_O \cdot x_{ME} \quad (E2.2)$$

donde  $x_{ME}$  es el porcentaje de óxido metálico en el transportador de oxígeno y  $R_O$  la capacidad de transporte del óxido metálico, definida mediante la expresión E1.1. vista en el apartado 1.3.1. de la introducción.

Para obtener el valor de  $R_{O,TO}$  primero se determina  $x_{ME}$  por reducción completa del TO con H<sub>2</sub> a 950°C en TGA. Tras estos experimentos el óxido metálico se reduce completamente. Por un método iterativo en una hoja de cálculo se obtiene el contenido de metal necesario para que la conversión del metal a su forma más reducida sea 1.

El valor de  $R_O$  se obtiene, como se ha comentado, mediante la expresión E1.1., es decir, mediante el cociente entre la cantidad de oxígeno trasferida en la reducción del transportador, obtenida como la masa molecular del O por su coeficiente estequiométrico en la reacción de reducción del TO, y la cantidad de óxido metálico en el transportador en su forma oxidada, obtenida como la masa molecular de la forma oxidada del metal por su coeficiente estequiométrico en la reacción de reducción.

**Tabla 2.1.** Condiciones de operación en los experimentos realizados en TGA.

Temperatura	Reducción	Oxidación
950 °C	15%CH <sub>4</sub> + 20%H <sub>2</sub> O + 65%N <sub>2</sub>	aire
950 °C	15%CO + 20%CO <sub>2</sub> + 65%N <sub>2</sub>	aire
950 °C	15%H <sub>2</sub> + 85%N <sub>2</sub>	aire
880°C	15%CH <sub>4</sub> + 20%H <sub>2</sub> O + 65%N <sub>2</sub>	aire
880°C	15%CO + 20%CO <sub>2</sub> + 65%N <sub>2</sub>	aire
880°C	15%H <sub>2</sub> + 85%N <sub>2</sub>	aire
830 °C	15%CH <sub>4</sub> + 20%H <sub>2</sub> O + 65%N <sub>2</sub>	aire
830 °C	15%CO + 20%CO <sub>2</sub> + 65%N <sub>2</sub>	aire
830 °C	15%H <sub>2</sub> + 85%N <sub>2</sub>	aire

### 2.2.3.2. Tratamiento de los datos

Con los datos registrados de variación de peso del sólido en función del tiempo de reacción durante los ciclos de reducción y oxidación se obtuvo la conversión de los TO con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para la reducción: } X = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (E2.3)$$

$$\text{Para la oxidación: } X = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}} \quad (E2.4)$$

donde  $m$  es la masa del TO en cualquier instante,  $m_{ox}$  es la masa del TO completamente oxidado y  $m_{red}$  es la masa del TO completamente reducido.

#### **2.2.4. Reactor de lecho fluidizado discontinuo (LFD)**

Los experimentos multi-ciclo en un reactor de lecho fluidizado discontinuo se aproximan a las condiciones a las cuales estará sometido el TO en un proceso CLC en continuo, y permiten conocer la distribución de los productos gaseosos y el comportamiento del TO en cuanto a la tendencia a la deposición de carbono, aglomeración y atrición durante un alto número ciclos de reducción-oxidación.

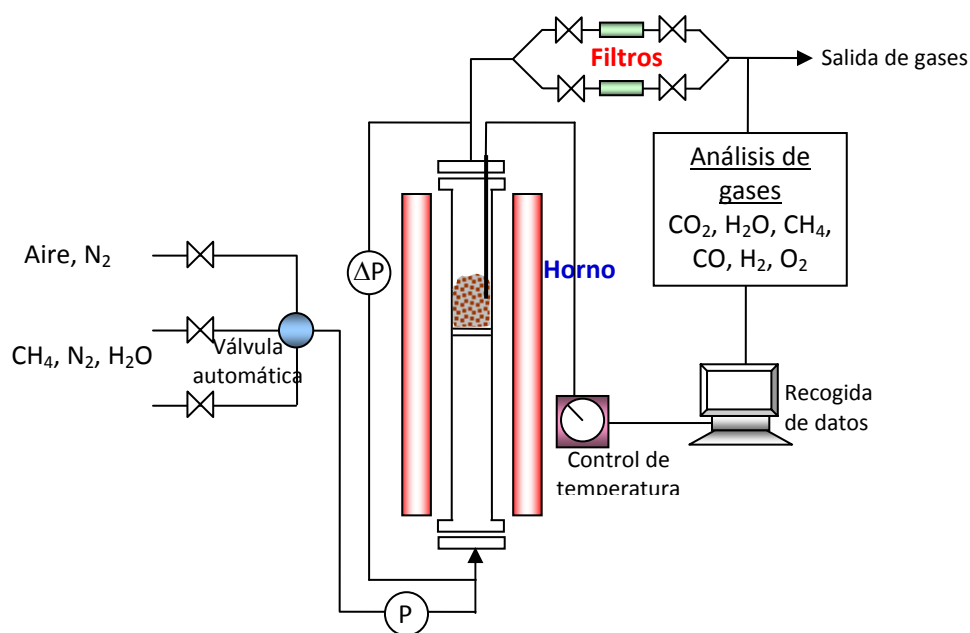
##### *2.2.4.1. Descripción de la instalación*

En la Figura 2.3 se muestra una imagen y un esquema de la instalación de lecho fluidizado discontinuo empleada para el estudio del comportamiento de los TO preparados. Dicha instalación consiste en un sistema de alimentación de gases, un reactor de lecho fluidizado, un sistema doble de filtros en caliente para retener los sólidos elutriados del lecho y un sistema de análisis de gases. El sistema de alimentación de gases y H<sub>2</sub>O está formado por diferentes medidores-controladores de flujo másico conectados a una válvula automática de tres vías. Esta válvula siempre fuerza el pasar N<sub>2</sub> (inerte) entre los periodos de reducción y oxidación para evitar el contacto entre el gas reductor y el gas oxidante. El reactor de lecho fluidizado, construido en Kanthal, tiene 0.054 m d.i. y 0.5 m de altura, con una zona de precalentamiento de 0.3 m justo debajo del distribuidor, el cual está formado por una placa perforada. A la salida del lecho fluidizado se instalaron dos filtros en caliente que permiten recuperar los sólidos elutriados durante los ciclos sucesivos de reducción/oxidación, lo que permitió obtener datos de atrición a diferentes tiempos o número de ciclos. El reactor tiene conectadas dos tomas de presión para medir la pérdida de carga en el lecho. Los problemas de aglomeración se pudieron detectar por la disminución de la pérdida de carga en el lecho durante la operación, mostrando su defluidización.

La composición del gas a la salida del reactor de lecho fluidizado se midió en continuo, usando una línea calorifugada, con diferentes analizadores de gases. Las concentraciones de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> se midieron mediante un analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR) Maihak S710/UNOR, la concentración de H<sub>2</sub>O con un analizador FTIR (Gasmet CX4000), la concentración de H<sub>2</sub> se determina usando un detector de



conductividad térmica (Maihak S710/THERMOR) y la concentración de  $O_2$  mediante un analizador paramagnético (Siemens OXYMAT 5E).



**Figura 2.3.** Esquema e imagen del reactor de lecho fluidizado discontinuo.

Los experimentos se realizaron a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con cargas de 260-300 gramos de TO, con una velocidad superficial del gas alimentado de  $0.10\text{ m/s}$  que aseguraba una buena fluidización sin arrastre de partículas. La composición en volumen del gas de

alimentación durante la reducción fue 25 % CH<sub>4</sub> y el resto N<sub>2</sub>. La composición en volumen del gas de alimentación durante la oxidación fue 10% O<sub>2</sub> y el resto N<sub>2</sub> para evitar un aumento de la temperatura.

#### 2.2.4.2. Tratamiento de los datos

El registro continuo de las concentraciones de los gases a la salida del reactor permite el cálculo de la conversión del sólido en función del tiempo con las siguientes ecuaciones:

##### Reducción

$$X_r = \int_{t_0}^{t_{red}} \frac{F_{sal}}{n_0 P_T} (2P_{CO_2,sal} + P_{CO,sal} + P_{H_2O,sal}) dt \quad (E2.5)$$

$$F_{sal} = F_{ent} \left( \frac{P_{N_2,ent}}{P_{N_2,sal}} \right) = F_{ent} \left( \frac{P_{N_2,ent}}{(1 - P_{CH_4,sal} - P_{CO_2,sal} - P_{CO,sal} - P_{H_2,sal} - P_{H_2O,sal})} \right) \quad (E2.6)$$

##### Oxidación

$$X_o = \int_{t_0}^{t_{ox}} \frac{2F_{sal}}{n_0 P_T} \left( \frac{F_{ent}}{F_{sal}} P_{O_2,ent} - P_{O_2,sal} - 1/2 P_{CO,sal} - P_{CO_2,sal} \right) dt \quad (E2.7)$$

$$F_{sal} = \frac{F_{ent} (1 - P_{O_2,ent})}{(1 - P_{CO_2,sal} - P_{CO,sal} - P_{O_2,sal})} \quad (E2.8)$$

donde  $X$  es la conversión del TO;  $F_{ent}$  es el flujo molar de gas a la entrada al reactor;  $F_{sal}$  es el flujo molar de gas a la salida del reactor;  $P_{tot}$  es la presión total;  $P_{i,ent}$  es la presión parcial del gas  $i$  a la entrada del reactor;  $P_{i,sal}$  es la presión parcial del gas  $i$  a la salida del reactor;  $n_0$  son los moles de oxígeno que puede aportar el TO totalmente oxidado y  $t$  es el tiempo de reacción.

Tanto en la fase de reducción como en la de oxidación el procedimiento es el mismo: Primero se obtiene el caudal de salida mediante la ecuación 2.6, en la reducción, y 2.8,

en la oxidación, a partir del caudal de entrada de gas al reactor y la composición a la salida de los gases. A continuación, con el caudal y la composición del gas a la salida se obtiene la conversión del transportador mediante la ecuación 2.5, en la reducción, y 2.7, en la oxidación.

Los dos últimos términos de la ecuación E2.7 tienen en cuenta la posible formación de CO y CO<sub>2</sub> durante el periodo de oxidación debido a la oxidación de carbono (R2.3 y R2.4) procedente de la descomposición de CH<sub>4</sub> (R2.5) producida durante el periodo de reducción.



*Descomposición de Metano catalizada por Ni*

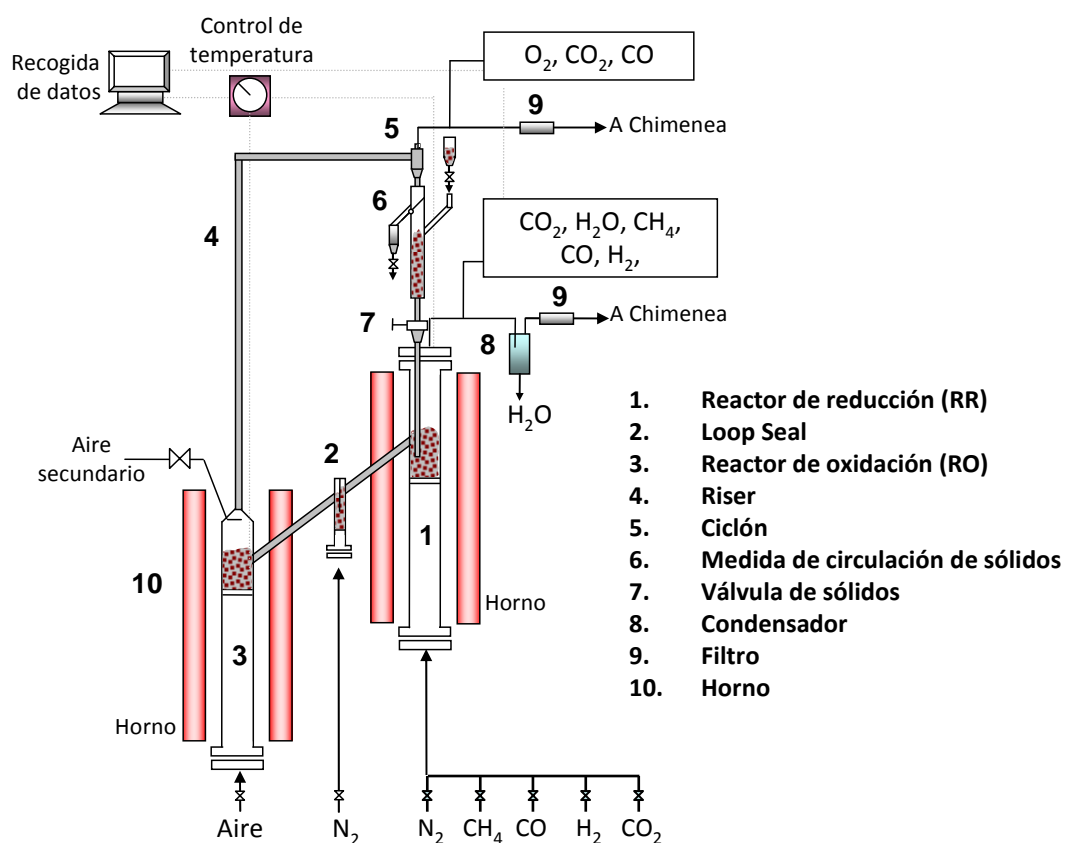


Puesto que los experimentos se realizaron en un lecho fluidizado discontinuo y por lo tanto la concentración de los gases varía con el tiempo de reacción, para eliminar los problemas originados por la dispersión de gases en la línea de análisis y en los propios analizadores, los perfiles de concentración de gas obtenidos se corrigieron mediante el modelo de dispersión descrito por Levenspiel [94] para obtener la concentración real de los gases a la salida del reactor.

### **2.2.5. Planta semipiloto CLC de combustión en continuo (500 W<sub>t</sub>)**

#### *2.2.5.1. Descripción de la planta semipiloto*

Las Figuras 2.4 y 2.5 muestran imágenes y un esquema de la planta usada para analizar el comportamiento en el proceso CLC de los transportadores de oxígeno de hierro. Esta planta fue diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica (CSIC).



**Figura 2.4.** Esquema de la planta CLC en continuo de 500 W<sub>t</sub>.



**Figura 2.5.** Diferentes vistas de la planta semipiloto CLC de 500 W<sub>t</sub>.

La instalación consta básicamente de dos reactores de lecho fluidizado burbujeante interconectados entre sí, el reactor de reducción y el reactor de oxidación. El reactor de reducción (1) consiste en un lecho fluidizado de 0.05 m de diámetro interno con una zona de precalentamiento para el combustible de 0.30 m de altura. El lecho de sólido posee una altura de 0.10 m, determinada por la posición a la que se encuentra la tubería de rebose hacia el reactor de cierre o *loop seal* (2). En este reactor, el óxido de hierro y/o el óxido de níquel que contiene el transportador de oxígeno se reduce a  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  y níquel metálico, respectivamente, por reacción con el combustible ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  o  $\text{H}_2$ ) para formar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Los gases de salida del reactor de reducción pasan por un condensador donde se recoge el agua, a continuación por un filtro y finalmente son enviados a la chimenea. Las partículas reducidas caen por gravedad al reactor de cierre. Se trata de un lecho fluidizado en forma de U que evita la mezcla del combustible del reactor de reducción y el aire del reactor de oxidación. Se determinó experimentalmente que el  $\text{N}_2$  utilizado como agente fluidizante se reparte aproximadamente en el mismo porcentaje entre las dos ramas del reactor de cierre. En el caso de una planta CLC industrial se utilizaría vapor de agua en lugar de  $\text{N}_2$  para evitar la dilución de los gases de combustión. Las partículas de transportador de oxígeno reducidas que rebosan del reactor de cierre caen al reactor de oxidación (3).

El reactor de oxidación es un lecho fluidizado burbujeante de 0.05 m de diámetro interior, con 0.10 m de altura de fase densa, seguido de un *riser* (4) de 0.02 m de diámetro interno y 1 m de altura. Los tiempos de residencia del transportador de oxígeno en el reactor de oxidación son suficientes para su oxidación completa, que tiene lugar principalmente en la parte densa del lecho. En la parte superior del reactor de oxidación se introduce un flujo de aire secundario para ayudar al transporte de las partículas oxidadas a través del *riser*, que finaliza en un ciclón (5) donde se separa el sólido de los gases. Las partículas de transportador de oxígeno son enviadas entonces a un depósito situado sobre el reactor de reducción y que actúa como cierre de sólidos para evitar la mezcla entre los gases procedentes de ambos reactores. Antes de ser liberado a la atmósfera, el gas de salida pasa a través de un filtro (9) para retener los finos que pudiese contener.

La válvula de sólidos (7), consistente en una ranura de área variable, regula el caudal de transportador, que cae por gravedad al reactor de reducción y, por tanto, el caudal de

circulación de sólidos en el sistema. Para medir dicho caudal, se instaló en la parte inferior del ciclón un sistema que permite desviar los sólidos en circulación a un depósito auxiliar durante un tiempo determinado (6). El peso de sólidos se determina gravimétricamente para calcular el caudal de circulación y, posteriormente, se devuelve el material extraído de nuevo al sistema para no variar el inventario disponible.

Los caudales de alimentación de gases a los reactores (aire,  $N_2$ , gas combustible) se controlan mediante medidores-controladores de flujo másico. La instalación dispone de medidores de presión diferencial que permiten conocer las pérdidas de carga a través de los lechos y la cantidad de sólidos presentes en los distintos reactores, así como termopares situados en diferentes puntos de la planta, que permiten conocer la temperatura en todo momento. Las temperaturas del RR y del RO se controlan de forma independiente en cada horno (10).

Una pequeña parte de los gases de salida de ambos reactores se desvía por dos líneas auxiliares conectadas a un sistema de analizadores en continuo. Tras la condensación del agua (8), las concentraciones de  $CO_2$ , CO y  $CH_4$  a la salida del reactor de reducción se determinan en un analizador de infrarrojo no dispersivo (Maihak S710/UNOR) y la de  $H_2$  con un detector de conductividad térmica, TCD (Maihak S710/THERMOR). La concentración de  $O_2$  en la corriente de salida del reactor de oxidación se mide en un analizador con detector paramagnético (Siemens Oxymat 5E), mientras que las concentraciones de  $CO_2$  y CO se obtienen con un analizador NDIR, Siemens Ultramat 22P. Todos los analizadores se encuentran conectados a un ordenador que registra las concentraciones de cada uno de los gases medidos en los equipos. A partir de las concentraciones a la salida del reactor de reducción, y corrigiendo de forma apropiada los valores obtenidos debido a la dilución con el nitrógeno proveniente del reactor de cierre, se puede calcular la conversión del combustible.

Además de analizar la concentración de los gases a la salida de los reactores también se tomaron muestras de transportador de oxígeno de forma regular durante la experimentación, obtenidas a partir del sólido extraído de la planta cuando se medía el caudal de sólidos en circulación, justo antes de entrar al reactor de reducción. Estas muestras permitieron caracterizar las partículas en diferentes condiciones de operación y tiempos de reacción.

Debido a su distinta densidad, las condiciones de operación fueron distintas para el TO sintético y para los TO naturales, en lo que se refiere a inventario ya que la altura del lecho se encuentra fija. El caudal de combustible alimentado también varía dependiendo de la densidad del sólido. Un aumento en la densidad del TO implica una mayor velocidad mínima de fluidización y un mayor peso del lecho en el RR.

Trabajando con los transportadores sintéticos de Fe y Fe-Ni, el inventario total de sólidos usado en el sistema fue de 1.2 kg. El caudal de combustible alimentado al reactor de reducción fue  $170 \text{ l}_N \text{ h}^{-1}$ , lo que corresponde a una velocidad superficial del gas de entrada en el reactor de reducción de  $10 \text{ cm s}^{-1}$  para una temperatura de  $900^\circ\text{C}$ .

Trabajando con el residuo y el mineral, el inventario total de sólidos usado en el sistema fue de aproximadamente 1.7 kg. El caudal de combustible alimentado al reactor de reducción fue  $300 \text{ l}_N \text{ h}^{-1}$ , lo que corresponde a una velocidad superficial del gas de entrada en el reactor de reducción de  $17 \text{ cm s}^{-1}$ , para una temperatura de  $880^\circ\text{C}$ , y de  $16 \text{ cm s}^{-1}$ , para una temperatura de  $830^\circ\text{C}$ .

Para todos los TO de hierro usados, tanto el sintético como los naturales, el caudal de aire primario alimentado al reactor de oxidación fue  $720 \text{ l}_N \text{ h}^{-1}$ , lo que corresponde a una velocidad superficial del gas de entrada en el reactor de oxidación de  $35 \text{ cm s}^{-1}$  para una temperatura de  $950^\circ\text{C}$ , y el caudal de aire secundario fue  $150 \text{ l}_N \text{ h}^{-1}$ . La temperatura del reactor de oxidación se mantuvo constante a  $950^\circ\text{C}$ .

Como agente de fluidización en el cierre en U se empleó  $\text{N}_2$  con un caudal entre 37.5 y  $52.5 \text{ l}_N/\text{h}$ , el cual produce una dilución en las corrientes de salida de los reactores. Esta dilución se consideró para corregir la concentración de los gases medida en los analizadores y para los cálculos del balance de masa, teniendo en cuenta que la distribución de gas es similar entre las dos ramas del sello en U [39].

### 2.2.5.2. Tratamiento de los datos

El comportamiento del TO en la planta piloto CLC se evalúa teniendo en cuenta principalmente dos parámetros: la eficacia de combustión ( $\eta_c$ ) y la relación molar entre el óxido metálico y el combustible alimentado (relación TO-combustible =  $\phi$ ). Se define

eficacia de combustión como el cociente entre el oxígeno consumido por el combustible quemado en el reactor y el oxígeno consumido en caso de quemarse completamente el combustible a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Es decir, el valor de la eficacia de combustión muestra lo cerca o lejos que está la operación CLC de la combustión completa, es decir,  $\eta_c = 100$ . La eficacia de combustión se calcula a partir de la composición de los gases de entrada y salida del reactor de reducción, según la Ecuación E2.9:

$$\eta_c = \frac{(2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{sal}} F_{\text{sal,RR}} - (2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{ent}} F_{\text{ent,RR}}}{(4x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2})_{\text{ent}} F_{\text{ent,RR}}} 100 \quad (\text{E2.9})$$

donde  $F_{\text{ent,RR}}$  es el flujo molar de la corriente de gases de entrada al RR;  $F_{\text{sal,RR}}$  es el flujo molar de la corriente de gases de salida del RR y  $x_i$  es la fracción molar del gas  $i$ . El flujo molar de la corriente de gases de salida del RR,  $F_{\text{sal,RR}}$ , se calcula realizando un balance de  $\text{N}_2$  empleando la concentración de los gases de salida y el caudal de entrada.

Trabajando con TOs basados en Fe, sin mezclar con Ni, se define la relación TO-combustible ( $\phi$ ) como:

$$\phi = \frac{F_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{bF_{\text{Comb}}} \quad (\text{E2.10})$$

donde  $F_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  es el flujo molar de óxido de hierro que entra al RR;  $F_{\text{Comb}}$  es el flujo molar de combustible que entra al RR y  $b$  es el coeficiente estequiométrico del combustible empleado. Cuando se trabaja con TOs bimetálicos Fe-Ni el valor de  $\phi$  puede obtenerse mediante la expresión:

$$\phi = \frac{F_{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}}}{bF_{\text{Comb}}} \quad (\text{E2.11})$$

donde  $F_{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}}$  es el flujo molar de óxido de hierro más óxido de níquel que entra al RR. El coeficiente estequiométrico del combustible empleado se calcula como:



$$b = \frac{4x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2}}{x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2}} \quad (E2.12)$$

Por tanto  $\phi$  es la relación entre el oxígeno suministrado por el transportador y el oxígeno estequiométrico necesario para quemar completamente el combustible. Un valor de  $\phi = 1$  significa que el oxígeno suministrado por los sólidos es exactamente el oxígeno estequiométrico necesario para convertir completamente el combustible en  $CO_2$  y  $H_2O$ .

### 2.2.5.3. Atrición

Otro de los parámetros importantes a tener en cuenta para la selección de un TO adecuado para el proceso CLC es su velocidad de atrición. Velocidades de atrición altas disminuirán la vida media de las partículas del TO aumentando el coste del proceso CLC. Como se comentó en el apartado 2.2.5.1., donde se describe la instalación semipiloto CLC usada en esta tesis, los finos generados durante el proceso, por fragmentación o atrición, son retenidos a la salida de cada reactor mediante sendos filtros (9 en figura 2.4). Las partículas elutriadas de los reactores de lecho fluidizado fueron recuperadas en los filtros y pesadas para determinar la velocidad de atrición. Para el cálculo de la velocidad de atrición sólo se consideraron las partículas con tamaños menores a  $40 \mu m$ , ya que las partículas mayores serían recogidas por ciclones de alta eficacia [95] y retornarían al lecho. Las partículas de tamaño  $> 40 \mu m$  se reintegraban al sistema cada día de operación. La velocidad de atrición,  $A$  (%/h), puede obtenerse mediante la Ecuación 2.13, donde  $\Delta t$  es el período de tiempo durante el cual se recolectan las partículas;  $m_f$  es el peso de las partículas elutriadas  $< 40 \mu m$  durante un  $\Delta t$  y  $m_T$  es el peso total del inventario de sólidos.

$$A = \frac{m_f}{m_T \cdot \Delta t} 100 \quad (E2.13)$$

La atrición se puede utilizar para estimar la vida media de las partículas con la Ecuación 2.14.

$$vida\ media = \frac{100}{A} \quad (E2.14)$$

## 2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.3.1. Transportadores sólidos de oxígeno sintéticos bimetálicos basados en Fe

#### 2.3.1.1. Caracterización

La Tabla 2.2 presenta un resumen de las principales propiedades de los transportadores utilizados. Las muestras se nombran con los símbolos químicos correspondientes al metal activo que contienen, seguidos por su contenido en peso y el tipo de mezcla: la nomenclatura “WM” (Without Mixing) se refiere a un transportador de un único metal activo sin mezclar, “CM” (Chemically Mixed) se usa para los transportadores bimetálicos químicamente mezclados y “PM” (Physically Mixed) para referirse a mezclas físicas de dos transportadores. Puede observarse como el tipo de soporte y el contenido de metal afecta a la densidad y dureza de los materiales. La dureza es la adecuada en todos los TO para una operación de fluidización, los valores de porosidad altos y las superficies BET bajas. Las muestras de XRD revelaron el cambio de fase de la alúmina, de la forma  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a la forma estable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , durante el periodo de calcinación del TO, así como la formación de óxidos mixtos, como la espinela del óxido de níquel. La capacidad de transporte de oxígeno del transportador de hierro se determinó por medio de la ecuación E2.1. Para el transportador Fe15-WM se obtuvo suponiendo que la reducción se para en la forma  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , que como se comentó en la introducción es mayor que la capacidad de transporte obtenida parando la reducción en la forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y termodinámicamente permite convertir completamente el combustible a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En los transportadores bimetálicos la capacidad de transporte se obtuvo sumando la capacidad de transporte del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , suponiendo la reducción a  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , más la capacidad de transporte obtenida al reducir el  $\text{NiO}$  a  $\text{Ni}$ .

**Tabla 2.2.** Propiedades físicas y composición de los TO sintéticos.

	Fe15-WM	Fe15Ni2-CM	Fe15Ni5-CM	Fe15Ni12-CM	Ni18-WM
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup> (wt.%)	15.2	15.5	14.9	14.2	–
NiO <sup>a</sup> (wt.%)	–	2	5	12.3	18
Capacidad de transporte de oxígeno <sup>b</sup> (%)	1.5	2	2.56	4.06	3.9
Dureza (N)	2.5	1.8	2.0	2.7	4.1
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1.8	1.8	1.8	2.2	2.4
Porosidad (%)	50.5	51.8	48.4	45.6	42.5
BET (m <sup>2</sup> /g)	39.1	44.2	56.3	19.9	7.0
<b>XRD</b>					
Frescas	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
TGA	oxidación	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-
	reducción	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeNi <sub>3</sub> <sup>c</sup>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeNi <sub>3</sub> <sup>c</sup>	-
LFD	oxidación	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	-
	reducción	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeNi <sub>3</sub> <sup>c</sup>	-
Planta CLC	partículas de RO	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-
	partículas de RR	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	-	-

<sup>a</sup> Determinado por TGA

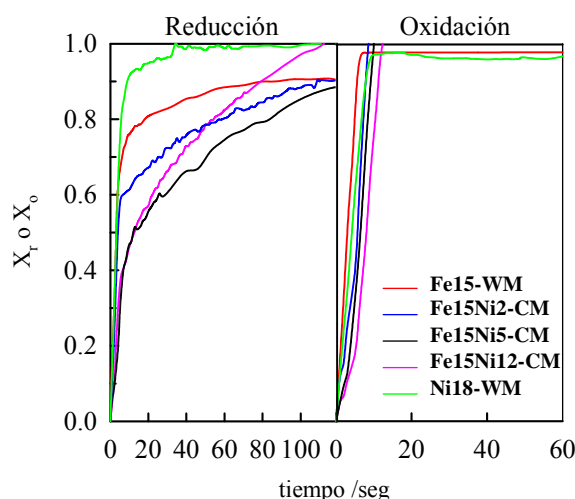
<sup>b</sup> Incluyendo el contenido de Fe y Ni

<sup>c</sup> Minoritario

### 2.3.1.2. Reactividad en TGA

Las diferentes muestras de los transportadores bimetalícos mezclados químicamente fueron caracterizados inicialmente en TGA para conocer su reactividad con CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y CO, ya que CH<sub>4</sub> y PSA-offgas (una mezcla de H<sub>2</sub>+CO+CH<sub>4</sub>) se usarán como combustibles posteriormente en la operación en continuo. Se estudió, así mismo, la influencia de la temperatura.

Para transportadores de oxígeno de base Fe son posibles diferentes reacciones de reducción dependiendo de la composición del gas reductor y la temperatura. Como se comentó anteriormente, en este trabajo suponemos que las variaciones de peso en TGA están asociadas principalmente a la transformación  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta suposición se confirmó por XRD (tabla 2.2).

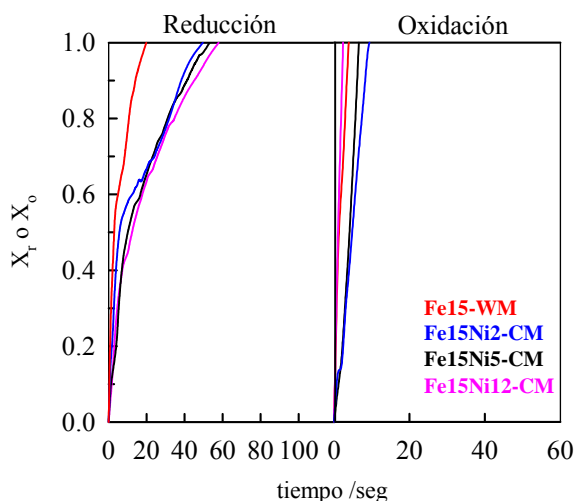


**Figura 2.6.** Reactividad en TGA de los TO bimetalicos Fe-Ni químicamente mezclados. Reducción =  $\text{CH}_4$ . Oxidación = Aire.  $T = 950^\circ\text{C}$ .

La figura 2.6 muestra las reactividades de reducción y oxidación a  $950^\circ\text{C}$ , usando  $\text{CH}_4$  como gas reductor y aire para la oxidación, de los transportadores químicamente mezclados, junto con las reactividades de los transportadores de hierro y níquel sin mezclar, Fe15-WM y Ni18-WM, a efectos comparativos. Como puede observarse el efecto de la adición de Ni en los transportadores bimetalicos es negativa, ya que una mayor cantidad de Ni en el transportador implica una menor reactividad del TO. Estos resultados pueden explicarse por la formación de una espinela Fe-Ni en el transportador bimetalico, como puede verse en la tabla 2.2. Este compuesto mixto posee una menor reactividad con metano que las correspondientes de los TO de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y NiO [96]. Las muestras de XRD revelan la formación de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en el estado oxidado y  $\text{FeNi}_3$  en el estado reducido en los TO bimetalicos (tabla 2.2). Por ello, algunas muestras pueden alcanzar conversiones mayores que 1, ya que se supone que el contenido en hierro total se reduce sólo a  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  usando  $\text{CH}_4$  como gas reductor.

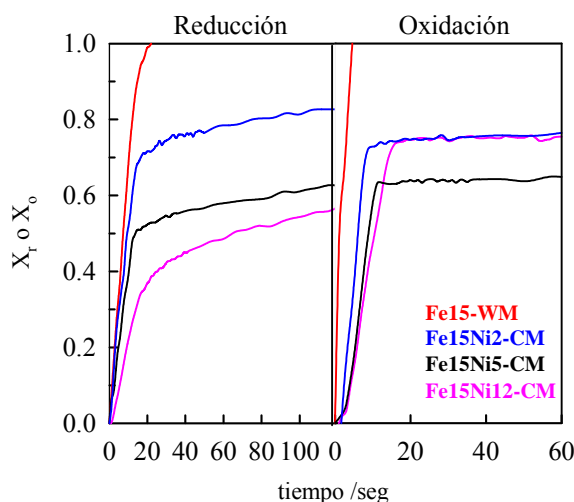
El transportador sintético de hierro sin mezclar, Fe15-WM, mostró un reactividad muy alta, comparable a la reactividad del transportador de níquel sin mezclar, Ni18-WM, el

cual ya fue confirmado en trabajos anteriores como transportador de oxígeno altamente reactivo con  $\text{CH}_4$  [97]. A pesar de la formación de compuestos Fe-Ni, las reactividades de oxidación fueron altas para todos los TO bimetálicos, y similares a la obtenida con Fe15-WM, como puede verse en la figura 2.6.



**Figura 2.7.** Reactividad en TGA de los TO bimetálicos Fe-Ni químicamente mezclados. Reducción =  $\text{H}_2$ . Oxidación = Aire.  $T = 950^\circ\text{C}$ .

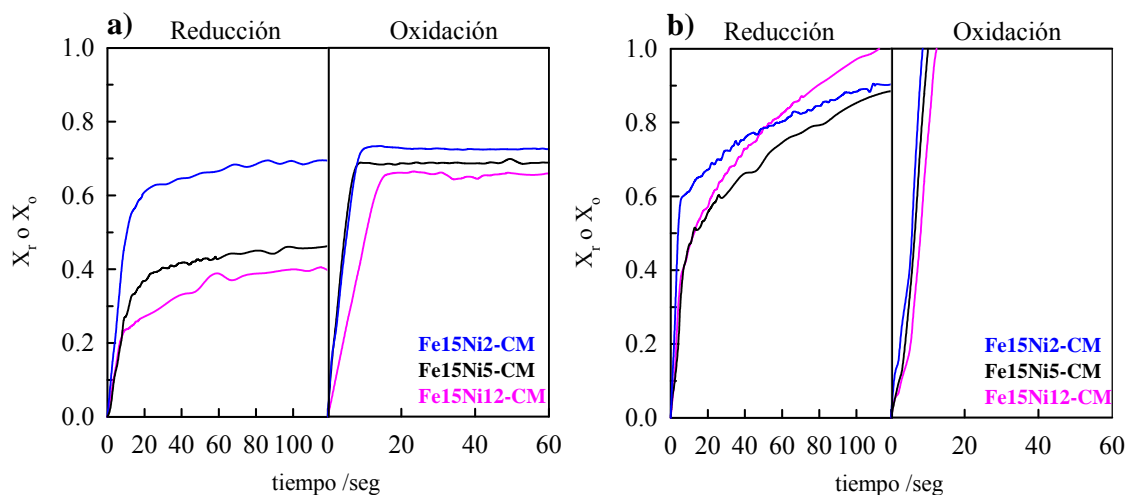
El efecto del gas reductor se analizó usando  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  en la TGA. La figura 2.7 muestra las conversiones en reducción y oxidación en función del tiempo obtenidas usando  $\text{H}_2$  como gas reductor y aire como oxidante, a  $950^\circ\text{C}$ , para los TO bimetálicos y el TO de hierro sin mezclar Fe15-WM. Como puede verse, se obtuvieron reactividades muy altas con todos los transportadores. Debe apuntarse que usando  $\text{H}_2$  se pueden obtener diferentes estados de reducción dependiendo de la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  usada [59]. Bajo las condiciones usadas en este trabajo pueden alcanzarse reducciones hasta  $\text{Fe}^0$ . Comparando con los resultados obtenidos usando  $\text{CH}_4$  como gas reductor puede observarse que se obtiene una mayor reactividad usando  $\text{H}_2$  con todos los TO.



**Figura 2.8.** Reactividad en TGA de los TO bimetalícos Fe-Ni químicamente mezclados. Reducción = CO. Oxidación = Aire.  $T = 950^\circ\text{C}$ .

Por último, la figura 2.8 muestra la reactividad para los TO bimetalícos y para el Fe15-WM, usando CO como gas reductor a  $950^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron resultados similares a los obtenidos usando  $\text{CH}_4$  como gas reductor, es decir, alto contenido en NiO implica baja reactividad del transportador. Comparando las figuras 2.6, 2.7 y 2.8 puede observarse como las reactividades más altas se obtienen usando  $\text{H}_2$  como gas reductor, seguidas por las obtenidas con  $\text{CH}_4$ . Las reactividades más bajas se obtuvieron trabajando con CO como gas reductor. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Abad y col. [59] y Dueso y col. [60], quienes encontraron que las reactividades más altas se obtenían usando  $\text{H}_2$  y las más bajas usando CO como reductor, trabajando con TOs de base Ni. Sin embargo, la alta reactividad presentada por el transportador de hierro sin mezclar, Fe15-WM, independientemente del gas reductor usado ( $\text{H}_2$ , CO o  $\text{CH}_4$ ) discrepa con los resultados obtenidos por Abad y col. [62, 63], quienes determinaron mayores reactividades usando  $\text{H}_2$  o CO que usando  $\text{CH}_4$  como gas reductor, con un transportador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (60%) soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40%), preparado por granulación por congelación. Así mismo Leion y col. [65] y Adanez y col. [64] observaron el mismo comportamiento con ilmenita, un mineral compuesto principalmente por hierro y titanio. Este hecho resalta la alta reactividad con  $\text{CH}_4$  del TO de hierro desarrollado en este trabajo por impregnación sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Con todos los gases reductores usados, las menores reactividades se obtienen con los TOs con mayor contenido en Ni cuando éste está mezclado con Fe.

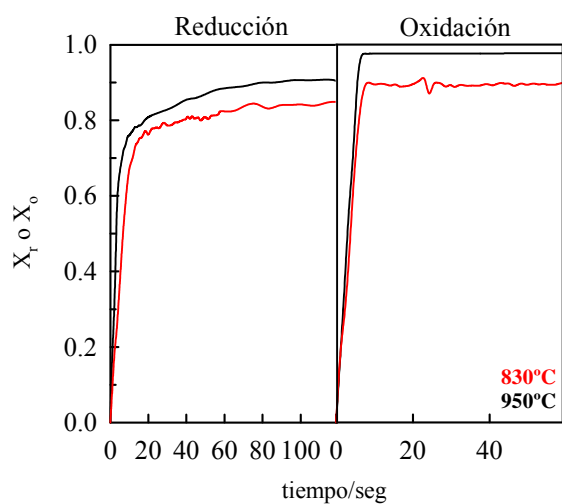


**Figura 2.9.** Reactividad en TGA de los TO bimetalicos Fe-Ni químicamente mezclados. Reducción =  $\text{CH}_4$ . Oxidación = Aire. a)  $T=830^\circ\text{C}$ . b)  $T=950^\circ\text{C}$ .

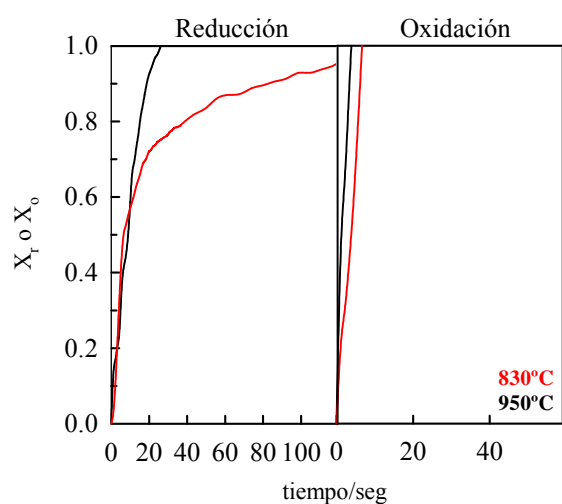
El efecto de la temperatura se evaluó trabajando a  $830^\circ\text{C}$ . La figura 2.9 muestra las reactividades obtenidas con los transportadores bimetalicos mezclados químicamente usando  $\text{CH}_4$  como gas reductor a  $830^\circ\text{C}$ . Comparando las figuras 2.9 a) y 2.9 b) se observó un importante efecto de la temperatura de reducción sobre las reactividades de los TO. El efecto es mayor cuanto mayor es el contenido en Ni en el transportador. Este efecto es debido a la formación de compuestos de Ni,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , cuya reactividad varía fuertemente con la temperatura [98, 99].

Por tanto, los TO bimetalicos mezclados químicamente usados en este trabajo requieren altas temperaturas de operación para presentar reactividades altas, especialmente trabajando con CO y/o  $\text{CH}_4$  como gases combustibles.

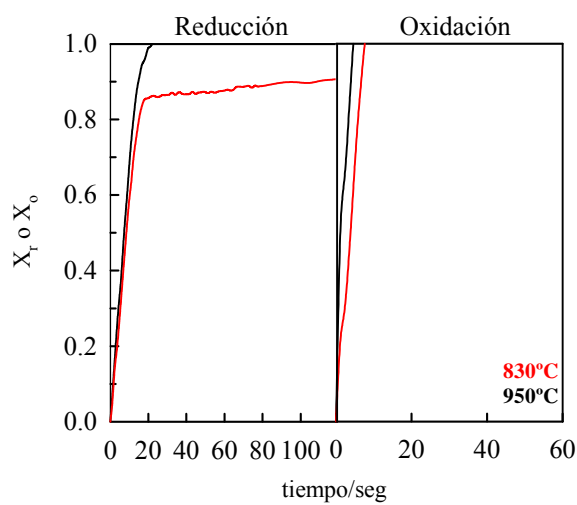
El efecto de la temperatura también se evaluó trabajando con el transportador sintético de hierro sin mezclar. Las figuras 2.10, 2.11 y 2.12 muestran las reactividades obtenidas con Fe15-WM usando  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y CO como gases reductores, respectivamente, a  $950$  y  $830^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.10.** Reactividad en TGA del TO Fe15-WM. Reducción =  $\text{CH}_4$ . Oxidación = Aire.  $T = 830$  y  $950$  °C.



**Figura 2.11.** Reactividad en TGA del TO Fe15-WM. Reducción =  $\text{H}_2$ . Oxidación = Aire.  $T = 830$  y  $950$  °C.



**Figura 2.12.** Reactividad en TGA del TO Fe15-WM. Reducción =  $\text{CO}$ . Oxidación = Aire.  $T = 830$  y  $950$  °C.

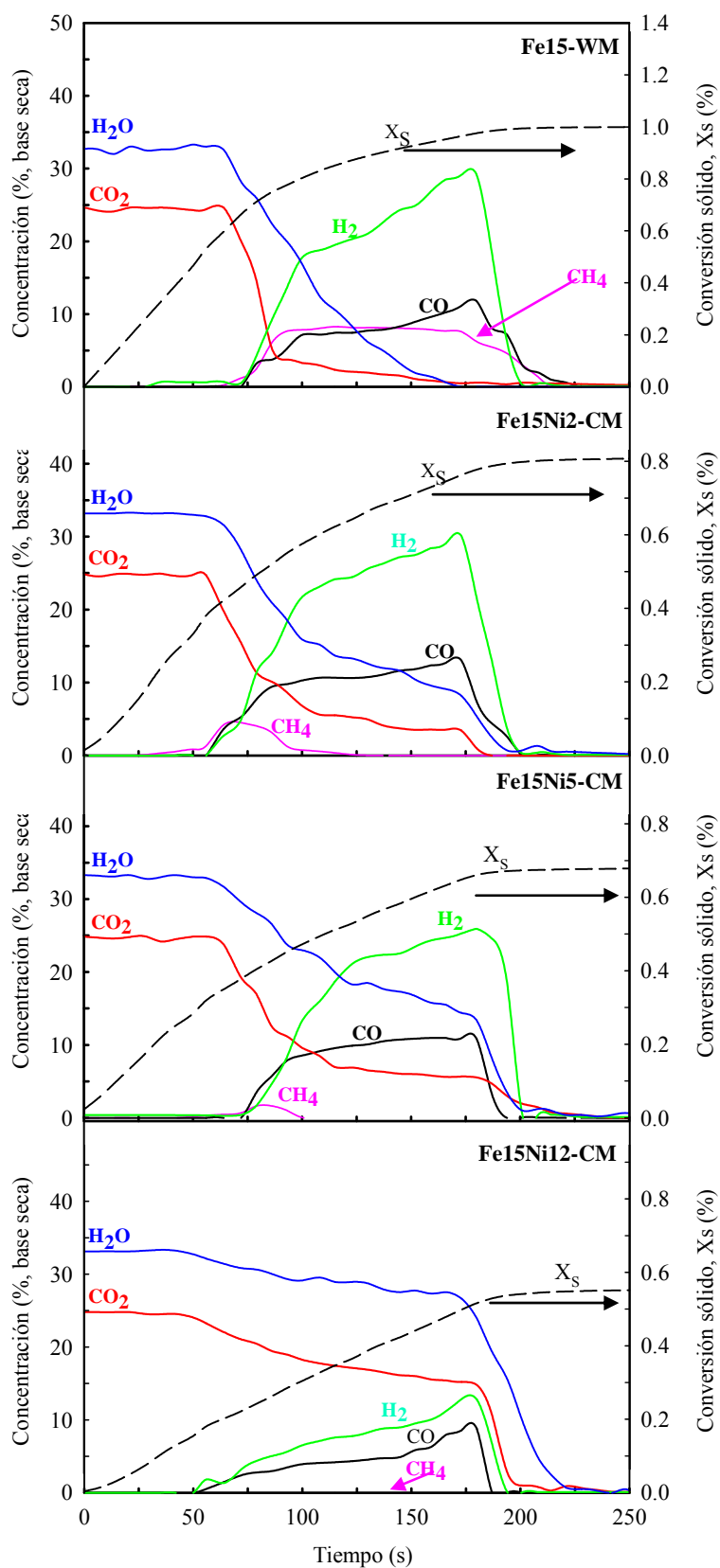


Se observó un importante efecto de la temperatura sobre la reactividad del TO, sobre todo con  $H_2$  y CO.

### 2.3.1.3. Comportamiento en reactor de lecho fluidizado discontinuo

En un reactor discontinuo de lecho fluidizado se llevaron a cabo tests multiciclos con los TO mezclados químicamente, usando  $CH_4$  como gas reductor, para determinar la distribución de productos a la salida del reactor y para analizar el comportamiento en fluidización de los transportadores, con respecto a posibles problemas de aglomeración. Los transportadores testados fueron Fe15Ni2-CM, Fe15Ni5-CM, y Fe15Ni12-CM. Los resultados obtenidos se compararon con los obtenidos con el transportador de hierro sin mezclar Fe15-WM, en condiciones similares.

La figura 2.13 muestra la composición del gas a la salida para un ciclo típico de reducción de 2 minutos, trabajando con los TO bimetálicos y con el TO Fe15-WM a  $950^{\circ}C$ , usando  $CH_4$  como combustible en el reactor de lecho fluidizado discontinuo. En todos los casos se encontró un primer periodo de conversión completa del  $CH_4$ , donde  $CO_2$  y  $H_2O$  se forman inmediatamente después de la introducción del gas reductor en el reactor. Después de este primer periodo, las concentraciones de  $CO_2$  y  $H_2O$  comienzan a bajar como resultado de la disminución de la velocidad de transferencia de oxígeno debido al consumo de oxígeno del TO. Debido a esto, las concentraciones de  $CH_4$ , CO e  $H_2$  comienzan a subir ya que el transportador no oxida completamente el  $CH_4$  a  $CO_2$  y  $H_2O$ , y tiene lugar la oxidación parcial a CO e  $H_2$ . En este periodo puede observarse como, a mayor cantidad de Ni en el TO bimetálico, menor concentración de  $CH_4$  se obtiene a la salida del reactor, debido a la capacidad del Ni de catalizar la reacción de reformado de metano. Por tanto, la selectividad hacia la conversión de  $CH_4$  a CO e  $H_2$  aumenta con el contenido en Ni en el TO.



**Figura 2.13.** Distribución de productos gaseosos en base seca durante la etapa de reducción en lecho fluidizado discontinuo usando los TO bimetalicos Fe-Ni quimicamente mezclados. Concentración de H<sub>2</sub>O sin corregir. T= 950°C, Combustible = 25% CH<sub>4</sub>.

Pequeñas cantidades de Ni son suficientes para convertir completamente todo el flujo de metano entrante ( $< 5\%$  en peso). Resultados similares se encontraron durante el total de ciclos realizados en el reactor de lecho fluidizado discontinuo indicando que el TO mantiene su reactividad durante ciclos sucesivos.

En el periodo de oxidación, se detectó CO y CO<sub>2</sub> a la salida del reactor, formados por la combustión del carbono depositado generado en el periodo de reducción por descomposición de CH<sub>4</sub>.

La figura 2.13 muestra también la conversión del TO,  $X_s$ , en función del tiempo de reducción. En todos los casos la conversión fue calculada suponiendo reducción de la forma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiO a Ni. Estas suposiciones se confirmaron posteriormente por XRD (tabla 2.2). Usando el TO de Fe sin mezclar, Fe15-WM, puede observarse como la conversión presenta dos pendientes durante el periodo de reducción: al inicio la pendiente es más pronunciada como resultado de la rápida reducción del TO, periodo en el que el CH<sub>4</sub> es convertido completamente a H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. Posteriormente, conforme el oxígeno del TO comienza a agotarse la conversión del sólido es menor, por lo que la pendiente comienza a suavizarse y ser menos pronunciada. Como puede observarse, mayor contenido en níquel supone una menor conversión del sólido en el periodo de reducción, debido a la formación del compuesto mixto NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que impide que el NiO se reduzca.

Los tests multiciclo llevados a cabo en el reactor discontinuo sirven también para detectar posibles problemas de aglomeración. A pesar del alto grado de conversión alcanzado en los experimentos, ningún transportador bimetálico mostró ningún síntoma de aglomeración durante la operación. Estos resultados concuerdan con los obtenidos previamente en otros trabajos, usando el TO Fe15-WM y otros TO de hierro [100]. En ningún caso estos transportadores mostraron aglomeraciones trabajando en continuo.

### *2.3.1.4. Selección de transportador sólido de oxígeno*

Tras la caracterización de los TO bimetálicos Fe-Ni químicamente mezclados en TGA y en reactor de lecho fluidizado discontinuo pueden establecerse una serie de conclusiones respecto al comportamiento de éstos transportadores. Por una parte, se

encuentra que a mayor contenido en níquel menor reactividad con  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ . Por otra parte, la conversión de  $\text{CH}_4$  aumenta con el contenido en níquel, debido al efecto catalítico del níquel reducido. De acuerdo con esto, el TO bimetalico químicamente mezclado Fe15Ni2-CM fue seleccionado para evaluar su comportamiento en la unidad CLC en continuo, ya que, de entre los transportadores bimetalicos, es el que muestra mayor reactividad con  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  a  $950^\circ\text{C}$ , y permite alcanzar una conversión de  $\text{CH}_4$  alta en el reactor discontinuo durante sucesivos ciclos.

#### *2.3.1.5. Operación en continuo en una planta CLC de 500 $W_t$*

Los experimentos realizados en sistemas discontinuos, como la termobalanza o el reactor de lecho fluidizado, ofrecen una información limitada sobre el comportamiento de los transportadores de oxígeno debido a las diferencias en las condiciones de operación con una planta CLC a escala industrial. Para poder evaluar la viabilidad de un transportador de oxígeno es necesario realizar experimentos en unidades que permitan simular de forma más adecuada el proceso CLC, donde el combustible se alimente de forma continua al reactor y donde los sólidos circulen de modo continuo entre los reactores de reducción y de oxidación.

Por tanto, se realizaron una serie de experimentos en la planta CLC en continuo, descrita en el apartado 2.2.5.1., para evaluar el comportamiento de los transportadores de oxígeno desarrollados en este trabajo. Se estudió el efecto de distintas variables sobre la eficacia de combustión: condiciones de operación en continuo (relación TO/combustible y temperatura del reactor de reducción); adición de níquel; tipo de adición de níquel y naturaleza del combustible alimentado.

La tabla 2.3 muestra las diferentes condiciones de operación usadas en los experimentos llevados a cabo con tres tipos de transportadores, el sintético de hierro sin mezclar y bimetalicos, el químicamente y el físicamente mezclado: Fe15-WM, Fe15Ni2-CM y Fe15Ni2-PM, respectivamente.

Se llevaron a cabo un total de 38 horas de operación en la planta CLC en continuo con el transportador bimetalico químicamente mezclado Fe15Ni2-CM en diferentes condiciones de operación, de la cuales 32 corresponden a combustión. El efecto del tipo

de mezcla Fe-Ni sobre la eficacia de combustión se analizó comparando los resultados obtenidos con el TO Fe15Ni2-CM con los obtenidos trabajando con una mezcla física de dos transportadores distintos, uno de hierro y otro de níquel, con ambos metales, por tanto, impregnados sobre partículas distintas. Para este cometido se adicionó la cantidad necesaria de Ni18-WM sobre un lecho de partículas de Fe15-WM para obtener un porcentaje de NiO similar al contenido en el transportador químicamente mezclado Fe15Ni2-CM. Se llevaron a cabo 56 horas de operación, de las cuales 50 corresponden a condiciones de combustión, con el transportador bimetálico físicamente mezclado, Fe15Ni2-PM.

El efecto de la adición de níquel se estudió comparando los resultados obtenidos con Fe15Ni2-CM y Fe15Ni2-PM con los obtenidos con el transportador sintético de hierro sin mezclar, Fe15-WM. Con este transportador se llevaron a cabo 46 horas de operación, de las cuales 40 corresponden a condiciones de combustión.

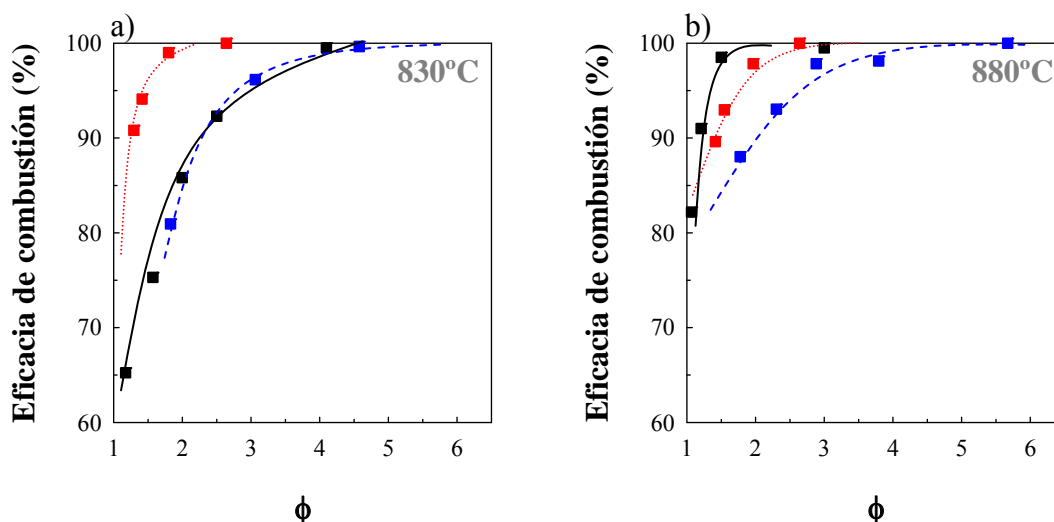
El efecto de la temperatura del reactor de reducción se analizó trabajando a 830 y 880°C. El efecto de la naturaleza del combustible se analizó usando una corriente simulada procedente de una unidad PSA (PSA-offgas) y CH<sub>4</sub>. La composición de la corriente PSA-offgas fue de un 12 % de CH<sub>4</sub>, 18 % de CO, 25 % de H<sub>2</sub> y 45 % de CO<sub>2</sub> [101]. En algunos tests la corriente PSA-offgas se diluyó en nitrógeno. Bajo todas las condiciones de operación usadas, la relación entre las proporciones de los distintos gases que constituyen la corriente PSA-offgas se mantuvo constante.

El efecto del valor de  $\phi$  se analizó variando el flujo de combustible, manteniendo aproximadamente constante el caudal de circulación de sólidos. Para mantener constante el flujo de gas que entra al reactor de reducción, se añadió en cada caso el flujo correspondiente de nitrógeno. Cuando se varía el flujo de combustible, la relación TO-combustible, el inventario de sólidos en el RR por  $MW_t (m_{RR}^*)$  y la concentración del gas también varían.

**Tabla 2.3** Condiciones experimentales utilizadas en la planta CLC en continuo.

Test	Concentración de combustible <sup>(a)</sup> (vol.%)	T <sub>RR</sub>	$\dot{m}_{TO}$ (kg/h)	$\phi$	Potencia (W <sub>t</sub> )
<b>Fe15Ni2-CM</b>					
<b>CH<sub>4</sub></b>					
M-1	25.0	830	11.2	1.8	430
M-2	14.9	830	11.2	3.1	250
M-3	10.0	830	11.2	4.6	168
M-4	29.4	880	13.9	1.8	533
M-5	25.0	880	13.9	2.3	417
M-6	20.0	880	13.9	2.9	331
M-7	14.9	880	13.9	3.8	253
M-8	10.0	880	13.9	5.7	168
<b>PSA-offgas</b>					
PSA-1	100.0	830	13.4	2.4	436
PSA-2	72.1	830	13.4	3.3	317
PSA-3	57.5	830	13.4	4.2	249
PSA-4	41.1	830	13.4	5.8	181
PSA-5	100.0	880	13.4	2.4	436
PSA-6	72.1	880	13.4	3.3	317
PSA-7	57.5	880	13.4	4.4	238
PSA-8	41.1	880	13.4	6.2	169
<b>Fe15Ni2-PM</b>					
<b>CH<sub>4</sub></b>					
M-9	29.4	830	10.4	1.3	496
M-10	25.0	830	10.4	1.4	461
M-11	19.9	830	10.4	1.8	358
M-12	14.5	830	10.4	2.6	248
M-13	29.4	880	11.4	1.4	505
M-14	25.0	880	11.4	1.5	471
M-15	19.9	880	11.4	2.0	353
M-16	15.8	880	11.4	2.6	272
<b>PSA-offgas</b>					
PSA-9	100.0	830	9.3	1.5	437
PSA-10	70.5	830	9.3	2.1	312
PSA-11	57.5	830	9.3	2.6	252
PSA-12	44.3	830	9.3	3.4	193
PSA-13	33.7	830	9.3	4.4	149
PSA-21	100.0	880	11.4	1.8	447
PSA-22	70.5	880	11.4	2.6	309
PSA-23	57.5	880	11.4	3.2	251
PSA-24	44.3	880	11.4	4.1	196
PSA-25	33.7	880	11.4	5.4	149
<b>Fe15-WM</b>					
<b>CH<sub>4</sub></b>					
M-17	35	830	13.5	1.2	597
M-18	25	830	13.5	1.6	447
M-19	19.9	830	13.5	2.0	358
M-20	15.5	830	13.5	2.5	286
M-21	10	830	13.5	4.1	175
M-22	36.8	880	13.9	1.1	670
M-23	35	880	13.9	1.2	614
M-24	29.4	880	13.9	1.5	491
M-25	14.5	880	13.9	3.0	246
<b>PSA-offgas</b>					
PSA-26	100	830	13.5	1.9	429
PSA-27	72.1	830	13.5	2.6	313
PSA-28	57.5	830	13.5	3.2	255
PSA-29	45.9	830	13.5	4.0	204
PSA-30	100	880	13.4	1.9	425
PSA-31	72.1	880	13.4	2.6	311
PSA-32	57.5	880	13.4	3.2	253

<sup>(a)</sup> N<sub>2</sub> para balance



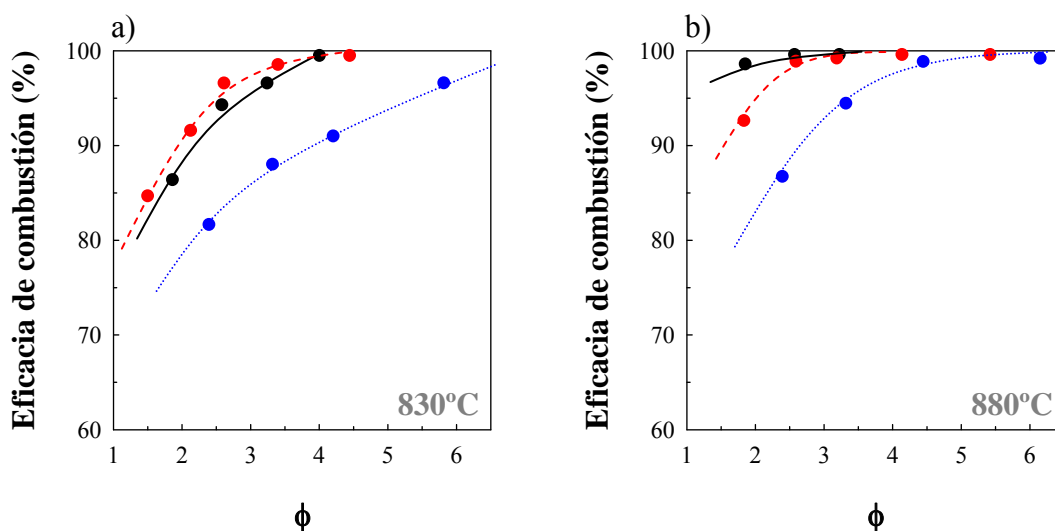
**Figura 2.14.** Efecto de la relación TO/combustible sobre la eficacia de combustión usando  $\text{CH}_4$  como combustible a 830°C (a) y 880°C (b) con: Fe15Ni2-PM (---■---), Fe15Ni2-CM (--■--) y Fe15-WM (■—).

La figura 2.14 muestra la eficacia de combustión en función del valor de  $\phi$ , usando los TO mencionados Fe15Ni2-CM, Fe15Ni2-PM y Fe15-WM, trabajando con  $\text{CH}_4$  como combustible a 830 y 880°C en el RR. Como puede observarse un descenso en el valor de la relación molar TO/combustible provoca un descenso en la eficacia de combustión en todos los casos, debido a una menor disponibilidad de oxígeno en el RR. Puede observarse también como, trabajando con el transportador sintético de hierro sin mezclar, un aumento de la temperatura del RR produce un importante incremento de la eficacia de combustión como consecuencia del fuerte efecto de la temperatura sobre la reactividad del transportador de hierro, como pudo verse en TGA.

Analizando ahora el efecto de la adición de Ni, puede observarse como, a 830°C, no se produce una mejora en la eficacia de combustión trabajando con el TO químicamente mezclado Fe15Ni2-CM, respecto a los resultados obtenidos con el TO de Fe, Fe15-WM, obteniéndose resultados similares. A 880°C se obtienen mejores resultados con el TO Fe15-WM, debido al fuerte aumento de su reactividad como consecuencia del incremento de temperatura en comparación con la reactividad del TO químicamente mezclado.

Analizando los resultados obtenidos con el TO físicamente mezclado Fe15Ni2-PM, a 830°C se observa una mejora considerable en la eficacia de combustión debido al efecto

catalítico del níquel, respecto a la curva obtenida con el TO de hierro Fe15-WM. A 880°C las diferencias entre las eficacias de combustión obtenidas con Fe15Ni2-PM y Fe15-WM fueron más pequeñas, debido al fuerte aumento de la reactividad del transportador Fe15-WM, siendo ligeramente mayores las eficacias de combustión obtenidas con éste último.



**Figura 2.15.** Efecto de la relación TO/combustible sobre la eficacia de combustión usando PSA-offgas como combustible a 830°C (a) y 880°C (b) con: Fe15Ni2-PM (---●---), Fe15Ni2-CM (····●····) y Fe15-WM (—●—).

Las figuras 2.15 (a) y (b) muestran las eficacias de combustión obtenidas con los tres TO (Fe15-WM, Fe15Ni2-CM y Fe15Ni2-PM) en función de  $\phi$ , usando PSA-offgas como combustible, a 830 y 880°C, respectivamente.

Comparando los resultados obtenidos con cada tipo de transportador puede observarse como usando el TO Fe15Ni2-CM se obtienen peores resultados que los obtenidos con el TO sin mezclar Fe15-WM, a 830 y a 880°C. La baja reactividad del Ni con CO, gas presente en la corriente PSA-offgas, podría ser la explicación a este hecho.

Analizando ahora los resultados obtenidos con el TO físicamente mezclado, Fe15Ni2-PM, puede verse una mejora de la eficacia de combustión a baja temperatura respecto a la obtenida con el TO de hierro sin mezclar, mientras que, a 880°C, las diferencias entre las eficacias de combustión obtenidas con Fe15Ni2-PM y Fe15-WM fueron más pequeñas debido al alto incremento en la reactividad del TO de hierro sin mezclar,

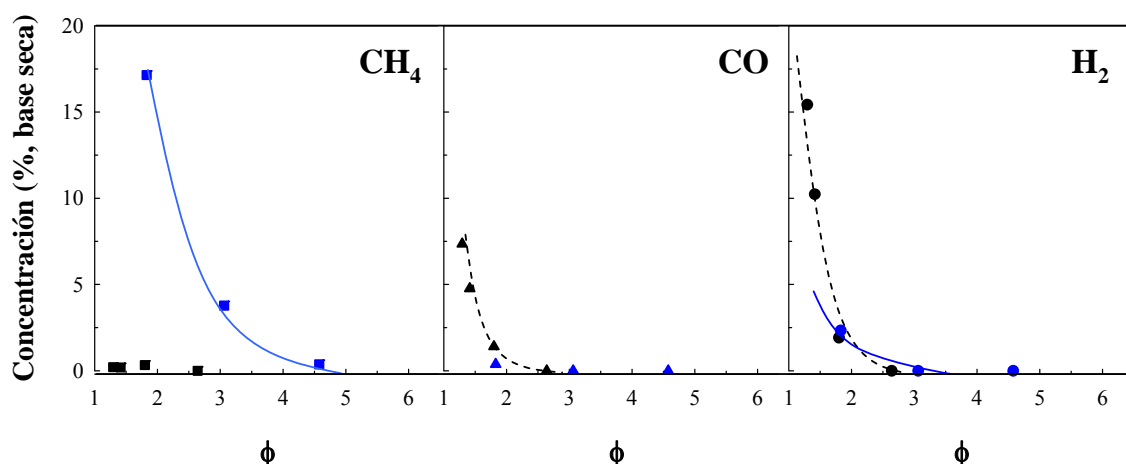


siendo más alta a esta temperatura la eficacia de combustión obtenida usando el TO de hierro sin mezclar.

Comparando los resultados obtenidos a igual temperatura para un mismo TO, usando  $\text{CH}_4$  y PSA-offgas como combustibles (figuras 2.14 y 2.15), puede observarse como, usando los transportadores bimetálicos Fe-Ni (tanto el mezclado físicamente, Fe15Ni2-PM, como el mezclado químicamente, Fe15Ni2-CM), se obtienen mayores eficacias de combustión trabajando con  $\text{CH}_4$ , debido el efecto catalítico que ejerce el Ni y a la baja reactividad del Ni con CO, gas presente en la corriente residual PSA-offgas. Las eficacias de combustión obtenidas con el transportador de hierro sin mezclar, Fe15-WM, fueron similares, indistintamente trabajando con  $\text{CH}_4$  o PSA-offgas, a igual temperatura.

Como conclusión general podemos decir que, trabajando con el transportador químicamente mezclado Fe15Ni2-CM se obtuvieron eficacias iguales o peores a las obtenidas con el TO sin mezclar Fe15-WM. Sin embargo, trabajando con el TO físicamente mezclado si se obtuvo mejora en la eficacia de combustión a baja temperatura. La formación de compuestos mixtos como la awarita ( $\text{FeNi}_3$ ) o la trevorita ( $\text{NiFeO}_4$ ), los cuales impiden la reducción de NiO a Ni, puede ser la causa de los peores resultados conseguidos con el Fe15Ni2-CM, como pudo verse también en los estudios realizados en TGA, donde se determinó que un mayor contenido en Ni en el TO implica una menor reactividad del TO.

Además, en la mezcla física de transportadores de Fe y Ni, las partículas de TO de níquel actúan, no sólo como catalizador sino también como transportadoras de oxígeno, proveyendo oxígeno para las reacciones con  $\text{CH}_4$ . Estas suposiciones se confirman en la figura 2.16, donde se muestra el efecto de la relación TO/combustible sobre la concentración de los productos obtenidos a la salida del RR, usando  $\text{CH}_4$  como combustible, a  $830^\circ\text{C}$ , trabajando con los TOs físicamente y químicamente mezclados. Como puede observarse se obtuvieron concentraciones mayores de  $\text{CH}_4$  y menores de CO e  $\text{H}_2$  con el TO físicamente mezclado, confirmando el efecto del Ni sobre la reacción de reformado de  $\text{CH}_4$  cuando el Ni no está soportado sobre la misma partícula que el hierro.



**Figura 2.16.** Efecto de la relación TO/combustible sobre la concentración de gas a la salida el reactor de reducción usando  $\text{CH}_4$  como combustible a  $830^\circ\text{C}$ . Fe15Ni2-PM (■, ▲, ●), Fe15Ni2-CM (□, △, ○).

### 2.3.1.6. Inventarios de transportador

El uso de un TO específico tiene importantes implicaciones en el diseño de un sistema CLC. La reactividad de los sólidos determina el inventario de sólidos en el sistema. La tabla 2.4 muestra los valores de  $\phi$  y los  $\text{kg}/\text{MW}_t$  necesarios en el RR para alcanzar la combustión completa del combustible, trabajando con los tres TO probados (Fe15-WM, Fe15Ni2-CM, Fe15Ni2-PM) en la unidad en continuo de  $500 \text{ W}_t$ , usando  $\text{CH}_4$  y PSA-offgas como combustibles, a  $830$  y  $880^\circ\text{C}$ .

Como puede observarse, usando  $\text{CH}_4$  como combustible a  $830^\circ\text{C}$ , el mayor inventario necesario se obtuvo con el TO mixto químicamente mezclado Fe15Ni2-CM. Trabajando con el TO de hierro sin mezclar se requirió un inventario menor. El menor inventario necesario para obtener combustión completa se alcanzó con el transportador mixto físicamente mezclado, debido al efecto catalítico del Ni sobre el  $\text{CH}_4$ . A  $880^\circ\text{C}$ , debido al alto incremento en la reactividad del TO de hierro sin mezclar, Fe15-WM, el menor inventario se obtuvo este TO; un inventario ligeramente mayor se obtuvo con el TO bimetálico Fe-Ni físicamente mezclado, Fe15Ni2-PM, mientras que el mayor inventario requerido se obtuvo nuevamente con Fe15Ni2-CM.

Usando PSA-offgas como combustible a  $830^\circ\text{C}$ , se necesitan inventarios similares con los TO que contienen níquel, tanto con la mezcla física como con la química, debido a la baja reactividad del níquel con CO, gas presente en la corriente PSA-offgas. Un

menor inventario es necesario trabajando con el transportador de hierro sin mezclar, debido a la alta reactividad de éste con CO e H<sub>2</sub>, gases contenidos en la corriente PSA-offgas. Una tendencia similar se observa a 880°C: el menor inventario necesario fue el correspondiente al TO de hierro Fe15-WM. Un inventario ligeramente mayor es necesario trabajando con el TO físicamente mezclado Fe15Ni2-PM, debido a la presencia de níquel, y el mayor inventario se obtuvo con el TO químicamente mezclado debido a la formación de compuestos de níquel, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que presentan una reactividad más baja que el NiO.

**Tabla 2.4.** Inventario de sólidos en el reactor de reducción y valores de  $\phi$  necesarios para alcanzar combustión completa de los combustibles, a 830°C y 880°C.

	CH <sub>4</sub>				PSA-offgas			
	830°C		880°C		830°C		880°C	
	$\phi$	kg/MW <sub>t</sub>	$\phi$	kg/MW <sub>t</sub>	$\phi$	kg/MW <sub>t</sub>	$\phi$	kg/MW <sub>t</sub>
Fe15Ni2-CM	4.5	1100	4.5	1100	>6.5	>1400	6.0	1300
Fe15Ni2-PM	2.3	600	2.3	600	4.0	975	2.5	600
Fe15-WM	4.1	1181	2.5	500	3.8	1145	2.6	500

Así puede decirse que la adición de níquel, tanto química como física, al transportador sintético de hierro no se traduce en una mejora en la eficacia de combustión a altas temperaturas de trabajo en el reactor de reducción. El motivo es la alta reactividad que ya posee el transportador de hierro por sí sólo a alta temperatura, necesitando un inventario de sólidos en el reactor de reducción para quemar completamente el combustible, ya sea CH<sub>4</sub> o PSA-offgas, más bajo que el encontrado en bibliografía con otro TO de hierro soportado sobre alúmina [63].

Dado, por tanto, los buenos resultados encontrados con el transportador sintético Fe15-WM la investigación se centró a partir de este punto en reducir los costes asociados a la manufactura de transportadores sintéticos de Fe, buscando a tal efecto materiales de hierro más baratos.

### 2.3.2. Transportadores sólidos de oxígeno naturales basados en Fe

Como se comentó en la introducción, minerales de hierro naturales como la ilmenita o residuos de hierro procedentes de la industria han despertado un gran interés para su uso como transportadores sólidos de oxígeno en un sistema CLC.

En este trabajo, se usó un residuo de la producción de alúmina, llamado “sand process” o “sand fraction”, compuesto principalmente de hierro y suministrado por Alcoa Europe-Alúmina Española S.A. El otro transportador de oxígeno de base hierro de origen natural utilizado fue un mineral de hierro procedente de la mina de hematitas situada en Tierga (Zaragoza), suministrado por la empresa PROMINDSA.

### 2.3.2.1. Caracterización

Los sólidos fueron caracterizados física y químicamente mediante el empleo de las diferentes técnicas descritas en el apartado 2.2.2., tanto las muestras frescas como las usadas en planta, con el fin de conocer los posibles cambios que pudiesen haber experimentado tras su uso en operación en continuo. La tabla 2.5 presenta la composición del residuo y mineral determinada por ICP.

**Tabla 2.5.** Composición de los TO naturales determinada por ICP

Residuo		Mineral
Compuesto	% en peso	% en peso
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.2	78.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.6	4.0
CaO	0.4	4.7
K <sub>2</sub> O	0.0	1.1
MgO	0.0	3.0
Na <sub>2</sub> O	2.3	0.1
SiO <sub>2</sub>	2.0	8.2
TiO <sub>2</sub>	6.2	0.1

La Tabla 2.6 presenta un resumen de las principales propiedades de los transportadores, tanto frescos como usados. Los valores de dureza de los transportadores son adecuados para su uso en lechos fluidizados. El valor del área BET es bajo en todos ellos. El análisis XRD confirmó que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los componentes mayoritarios en el residuo, mientras que el mineral está compuesto de principalmente de hierro (79% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con impurezas de dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y sílice (SiO<sub>2</sub>). Las impurezas de dolomita se descompusieron durante la calcinación en CaO and MgO.

Como puede observarse, la proporción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinada por ICP, en tabla 2.5, y la determinada por TGA, en tabla 2.6, no coinciden, tanto para el residuo como para el mineral. Este hecho es debido a que la concentración determinada por ICP es la correspondiente al metal total presente en la muestra de TO, mientras que la

concentración determinada por TGA corresponde al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  activo presente en la muestra, es decir, aquella fracción de metal que reacciona con el combustible y se reduce. Ambas concentraciones ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  total y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  activo) no tienen por qué coincidir, siendo mayor siempre en todo caso la concentración total de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  determinada por ICP, como puede verse con el residuo y el mineral.

**Tabla 2.6.** Propiedades físicas y fases cristalinas de los TO naturales.

		Residuo		Mineral	
		fresca	usada <sup>a</sup>	fresca	usada <sup>b</sup>
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>c</sup> (wt. %)		71.0	71.0	76.0	76.0
Capacidad de transporte de oxígeno <sup>d</sup> (%)		2.4	2.4	2.5	2.4
Dureza (N)		2.9	2.1	4.6	3.0
Densidad específica (g/cm <sup>3</sup> )		2.7	2.3	2.7	3.1
Porosidad (%)		23.0	30.0	25.4	17.5
Area específica, BET (m <sup>2</sup> /g)		0.4	0.7	1.0	0.4
<b>XRD</b>					
Fresco		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$	
Planta	partículas de RO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	
CLC	partículas de RR			$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$	

<sup>a</sup> Más de 50 h de operación en planta CLC

<sup>b</sup> Más de 50 h de operación en planta CLC

<sup>c</sup> Determinado en TGA

<sup>d</sup>  $R_O = (m_{\text{ox}} - m_{\text{red}})/m_{\text{ox}}$

La capacidad de transporte de oxígeno,  $R_O$ , definida como la fracción másica de oxígeno que puede ser usada en la transferencia de oxígeno, en caso de TOs de hierro será diferente dependiendo del estado de oxidación final alcanzado durante la reacción de reducción del transportador. Para los transportadores naturales, al no estar el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como en el caso del transportador sintético descrito en el apartado 2.2.1.1, sólo la transformación de hematita a magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) permite alcanzar combustiones completas del combustible a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y, por tanto, es la única adecuada para un proceso CLC. Reducciones mayores supondrían además tener problemas de aglomeración [72]. El valor de  $R_O$  para este tipo de transportadores se obtiene, en consecuencia, teniendo en cuenta dicha transformación.

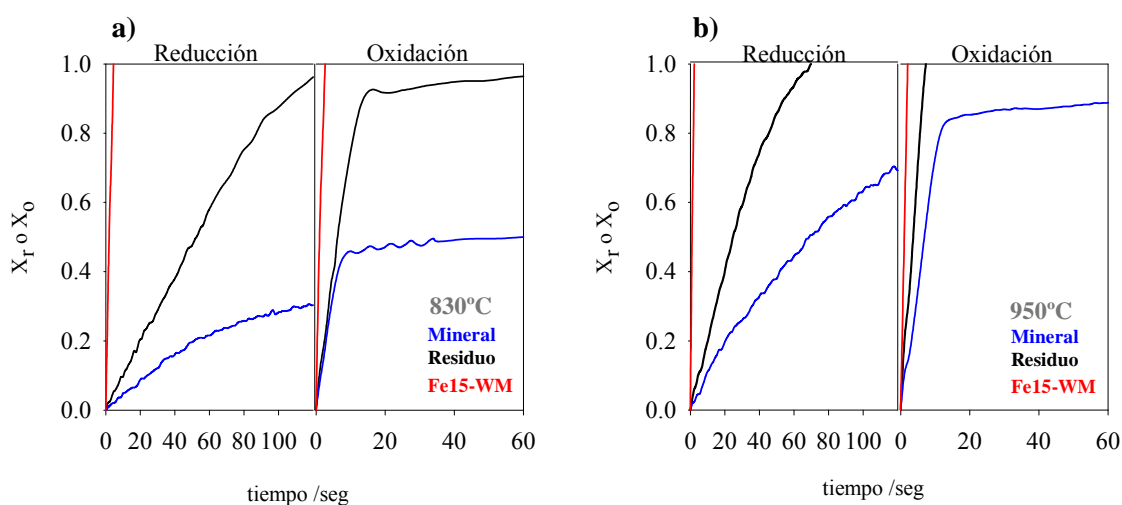
### 2.3.2.2. Reactividad en TGA

Las diferentes muestras de los transportadores naturales se caracterizaron en TGA para conocer su reactividad con  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , ya que  $\text{CH}_4$  y PSA-offgas (una mezcla de  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$ ) se usarán como combustibles posteriormente en la operación en continuo. Se estudió, así mismo, la influencia de la temperatura. En la tabla 2.7 se muestran las condiciones de operación utilizadas en la medida de reactividades por TGA.

**Tabla 2.7.** Condiciones de operación en los experimentos realizados en TGA.

Transportador	Temperatura	Reducción	Oxidación
Residuo	830 °C	15% $\text{CH}_4$ + 20% $\text{H}_2\text{O}$ + 65% $\text{N}_2$	aire
	880 °C	15% $\text{CH}_4$ + 20% $\text{H}_2\text{O}$ + 65% $\text{N}_2$	aire
	880 °C	15% $\text{CO}$ + 20% $\text{CO}_2$ + 65% $\text{N}_2$	aire
	880 °C	15% $\text{H}_2$ + 85% $\text{N}_2$	aire
	950 °C	15% $\text{CH}_4$ + 20% $\text{H}_2\text{O}$ + 65% $\text{N}_2$	aire
Mineral	830 °C	15% $\text{CH}_4$ + 20% $\text{H}_2\text{O}$ + 65% $\text{N}_2$	aire
	950 °C	15% $\text{CH}_4$ + 20% $\text{H}_2\text{O}$ + 65% $\text{N}_2$	aire
	950 °C	15% $\text{CO}$ + 20% $\text{CO}_2$ + 65% $\text{N}_2$	aire
	950 °C	15% $\text{H}_2$ + 85% $\text{N}_2$	aire

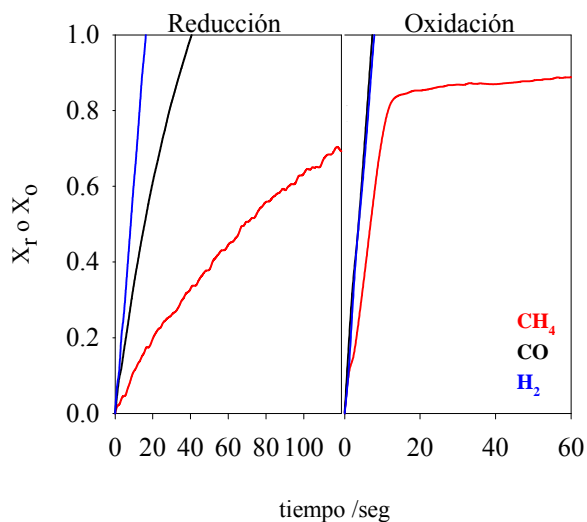
La Figura 2.17 muestra las reactividades de oxidación y reducción de los TO de hierro naturales, el residuo y el mineral, así como del sintético Fe15-WM, descrito en el apartado 2.2.1.1, usando  $\text{CH}_4$  como gas reductor a dos temperaturas de reacción distintas, 830°C (a) y 950°C (b).



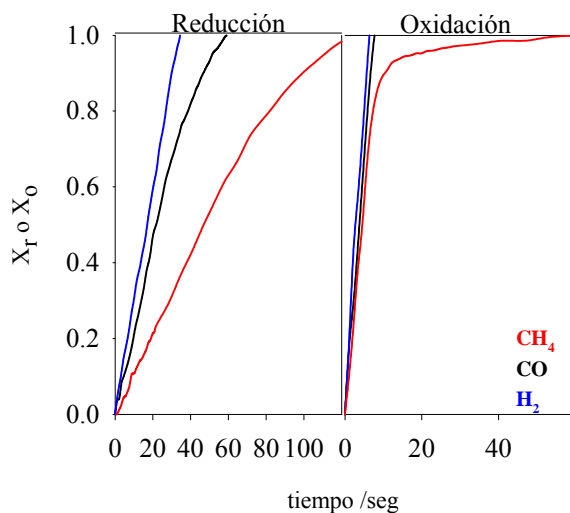
**Figura 2.17.** Reactividad en TGA de los de hierro. Reducción =  $\text{CH}_4$ . Oxidación = Aire. a)  $T=830^\circ\text{C}$ . b)  $T=950^\circ\text{C}$ .

Como puede observarse, a ambas temperaturas de trabajo, el transportador sintético de hierro, Fe15-WM, presenta mayor reactividad que las obtenidas con los transportadores naturales. Entre estos últimos, aquel que presenta mayor reactividad es el residuo.

La figura 2.18 presenta la reactividad del mineral con  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  a  $950^\circ\text{C}$ . La figura 2.19 presenta las reactividades de oxidación y reducción del residuo a  $880^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.18.** Reactividad en TGA del mineral de hierro. Reducción =  $\text{CH}_4$  (1),  $\text{CO}$  (2) e  $\text{H}_2$  (3). Oxidación = Aire.  $T = 950^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.19.** Reactividad en TGA del residuo. Reducción =  $\text{CH}_4$  (1),  $\text{CO}$  (2) e  $\text{H}_2$  (3). Oxidación = Aire.  $T = 880^\circ\text{C}$ .

Con los TO naturales se observan mayores reactividades con  $H_2$  y CO y menores con  $CH_4$ . Los resultados obtenidos con los transportadores naturales coinciden con los obtenidos por Abad y col. [62, 63], Leion y col. [65] y Adanez y col. [64], quienes determinaron que la reactividad de los transportadores de hierro es mayor usando  $H_2$  o CO que usando  $CH_4$  como gas reductor.

#### *2.3.2.3. Operación en continuo en una planta CLC de 500 $W_t$*

Después de la caracterización de los TO naturales, el residuo y el mineral, se investigó su comportamiento en combustión en la planta CLC en continuo de 500  $W_t$ .

En la instalación semipiloto CLC en continuo se realizaron experimentos con diferentes condiciones de operación con los dos TO naturales seleccionados, el residuo y el mineral, para analizar el efecto de las principales variables de operación, tales como la relación TO-combustible, el tipo de TO, la temperatura del reactor de reducción, la naturaleza del combustible, y el inventario de sólidos, sobre la eficacia de combustión. Los resultados obtenidos se compararon con aquellos alcanzados con el transportador sintético Fe15-WM.

El efecto del valor de  $\phi$  se analizó variando el flujo de combustible, manteniendo aproximadamente constante el caudal de sólidos. El efecto de la temperatura del reactor de reducción se analizó trabajando a 830 y 880°C. El efecto de la naturaleza del combustible se analizó usando una corriente simulada procedente de una unidad PSA,  $CH_4$  y gas de síntesis. La composición de la corriente PSA-offgas fue de un 12 % de  $CH_4$ , 18 % de CO, 25 % de  $H_2$  y 45 % de  $CO_2$  [101]. En muchos experimentos la corriente PSA-offgas se diluyó en nitrógeno. Bajo todas las condiciones de operación usadas, la relación entre las proporciones de los distintos gases que constituyen la corriente PSA-offgas fue mantenida constante. Trabajando con el gas de síntesis se usaron dos relaciones molares CO/ $H_2$  distintas (1 y 3) correspondientes a composiciones típicas de gas obtenido en los procesos de gasificación de carbón. Se seleccionó una composición de gas de síntesis de entrada que cumpliera el equilibrio water-gas shift a la temperatura de operación, suponiendo que dicho equilibrio se alcanza inmediatamente a la entrada del reactor de reducción.



El efecto del inventario de sólidos se analizó durante los experimentos realizados con el residuo, usando dos alturas de lecho diferentes, permitiendo de esta forma trabajar con dos pesos de lecho diferentes en el reactor de reducción y por tanto dos tiempos de residencia distintos. Usando un lecho de menor altura la cantidad de sólidos dentro del reactor de reducción era de aproximadamente 310 g ( $w_1$  en tabla 2.8), mientras que, usando un lecho de mayor altura, la cantidad de sólidos era de 620 g ( $w_2$  en tabla 2.8), lo que corresponde a un peso de sólidos total de 2.0 kg en el sistema.

**Tabla 2.9.** Condiciones de operación para todos los experimentos usando CH<sub>4</sub> PSA-offgas y gas de síntesis como combustibles, usando el mineral en planta CLC en continuo.

Test	T <sub>RR</sub>	$\phi$	Combustible <sup>(a)</sup> (vol.%)	f <sub>s</sub> (kg/h)	Potencia W <sub>t</sub>	m <sub>FR</sub> <sup>*</sup> (kg/MW <sub>t</sub> )
<b>PSA off-gas</b>						
PSA-1	880	2.7	86.2	18.6	666	457
PSA-2	880	2.8	82.8	18.6	640	476
PSA-3	880	4.6	50.0	18.6	387	788
PSA-4	880	7.6	30.0	18.6	232	1313
<b>CH<sub>4</sub></b>						
M-1	830	1.4	20.0	10.0	598	509
M-2	830	1.7	16.8	10.0	501	608
M-3	830	1.9	14.6	10.0	434	698
M-4	880	1.1	50.0	16.7	1493	204
M-5	880	2.1	25.0	16.7	747	408
M-6	880	3.1	17.0	16.7	508	600
M-6	930	1.0	30.0	10.9	896	340
M-7	930	1.5	20.0	10.9	597	510
M-8	930	1.9	20.0	10.9	598	509
M-9	930	1.2	30.0	10.9	900	338
<b>Gas de síntesis CO/H<sub>2</sub> = 1</b>						
S-1	880	2.9	73.0	16.9	713	427
S-2	880	3.9	54.2	16.9	529	575
S-3	880	5.7	36.5	16.9	357	853
<b>Gas de síntesis CO/H<sub>2</sub> = 3</b>						
S-4	880	2.1	69.0	11.7	700	435
S-5	880	3.3	44.2	11.7	449	679
S-6	880	4.9	29.5	11.7	299	1018

<sup>(a)</sup> N<sub>2</sub> para balance

Para cada condición de operación estudiada, el sistema se mantuvo en condiciones estables (estado estacionario) durante al menos una hora. Se realizaron un total de más de 50 horas de operación con cada TO, de las cuales más de 40 horas correspondieron a combustión. Las Tablas 2.8 y 2.9 muestran un resumen de los experimentos realizados.

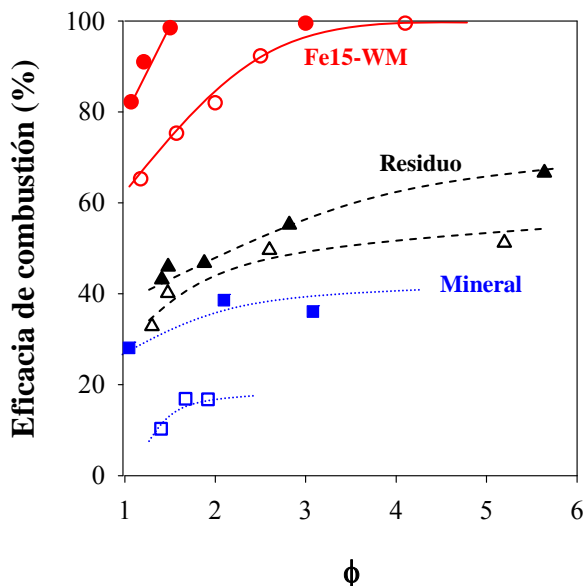
**Tabla 2.8.** Condiciones de operación para los experimentos usando CH<sub>4</sub>, PSA-offgas y gas de síntesis como combustibles, usando el residuo en planta CLC en continuo.

Test	T <sub>RR</sub>	$\phi$	Combustible <sup>(a)</sup> (vol. %)	$\dot{m}_{TO}$ (kg/h)	Potencia W <sub>t</sub>	$m_{RR}^*$ (kg/MW <sub>t</sub> )
<b>PSA off-gas</b>						
<b>w<sub>1</sub></b>						
PSA-1	880	1.3	100	11.1	773	400
PSA-2	880	2.2	60	10.7	463	667
PSA-3	880	3.5	40	11.5	309	1000
PSA-4	880	4.1	40	13.6	309	1000
PSA-5	880	6.4	20	10.7	156	2000
PSA-6	880	8.3	20	13.6	154	2000
PSA-7	880	6.7	20	11.1	154	2000
PSA-8	880	13.0	10	10.7	77	4000
PSA-9	880	16.7	10	13.8	77	4000
PSA-10	830	3.5	40	11.7	309	1000
PSA-11	830	7.4	20	12.3	154	2000
PSA-12	830	14.2	10	11.7	77	4000
<b>w<sub>2</sub></b>						
PSA-13	880	1.2	80	7.9	619	1000
PSA-14	880	1.7	70	9.8	541	1144
PSA-15	880	1.9	60	9.2	309	1333
PSA-16	880	2.4	50	9.8	387	1600
PSA-17	880	5.6	20	9.2	387	4000
PSA-18	880	11.2	10	9.2	77	8000
<b>CH<sub>4</sub></b>						
<b>w<sub>1</sub></b>						
M-1	880	1.4	20	10.2	597	518
M-2	880	1.5	20	10.7	597	518
M-3	880	1.9	15	10.2	448	691
M-4	880	2.8	10	10.2	299	1036
M-5	880	5.6	5	10.2	149	2072
M-6	830	1.3	20	9.4	597	518
M-7	830	1.5	15	8.0	448	691
M-8	830	2.6	10	9.4	299	1036
M-9	830	5.2	5	9.4	149	2072
<b>Gas de síntesis CO/H<sub>2</sub> = 1</b>						
<b>w<sub>1</sub></b>						
S-1	880	1.9	78	13.6	761	406
S-2	880	1.8	64	10.2	621	498
S-3	880	3.3	45	13.3	439	705
<b>Gas de síntesis CO/H<sub>2</sub> = 3</b>						
<b>w<sub>1</sub></b>						
S-4	880	1.3	69	8.4	701	441
S-5	880	1.6	69	9.7	701	441
S-6	880	2.0	69	12.4	701	441

<sup>(a)</sup> N<sub>2</sub> para balance

La Figura 2.20 muestra el efecto de la relación TO/combustible ( $\phi$ ) sobre la eficacia de combustión, trabajando con los tres transportadores de hierro, el sintético, el residuo y el mineral, a dos temperaturas distintas del reactor de reducción, 830°C y 880°C, usando CH<sub>4</sub> como combustible. Como puede observarse un descenso en el valor de la relación molar TO/combustible provoca un descenso en la eficacia de combustión en todos los casos, debido a una menor disponibilidad de oxígeno en el RR. Puede observarse

también como, en todos los casos, un aumento de la temperatura del RR produce un importante incremento de la eficacia de combustión como consecuencia de un aumento de reactividad del TO.



**Figura 2.20.** Efecto de la relación molar TO/combustible sobre la eficacia de combustión usando  $\text{CH}_4$  como combustible. Fe15-WM (—): 830°C (○) y 880°C (●); Residuo (---): 830°C (△) y 880°C (▲); Mineral (.....): 830°C (□) y 880°C (■).

#### 2.3.2.3.1. Influencia de la naturaleza del TO

Se obtuvieron eficacias de combustión muy bajas tanto con el residuo como con el mineral, utilizando  $\text{CH}_4$  como combustible. En la figura 2.20 podemos observar como las mayores eficacias de combustión, se obtienen con el transportador sintético Fe15-WM.

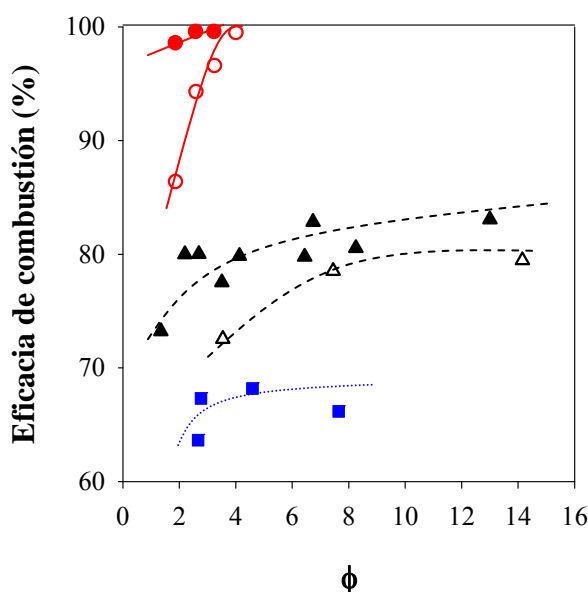
En la tabla 2.10 se muestran las eficacias obtenidas en experimentos con igual inventario de sólidos en el RR, en este caso 500 kg/MW<sub>t</sub>. Los resultados obtenidos muestran que, a igual inventario de sólidos en el reactor de reducción, se obtienen eficacias mayores con el TO sintético. Comparando los resultados obtenidos con los TOs naturales, puede observarse como el mineral presenta menores eficacias, tanto a baja temperatura como a alta temperatura.

**Tabla 2.10.** Eficacias de combustión obtenidas en la planta CLC en continuo usando  $\text{CH}_4$  como combustible, a igual inventario del  $\text{RR} = 500 \text{ kg/MW}_t$ .

Eficacias de combustión (%) a $500 \text{ kg/MW}_t$			
Temperatura RR	Fe15-WM	Residuo	Mineral
830°C	76	35	11
880°C	100	42	37

### 2.3.2.3.2. Influencia del tipo de combustible

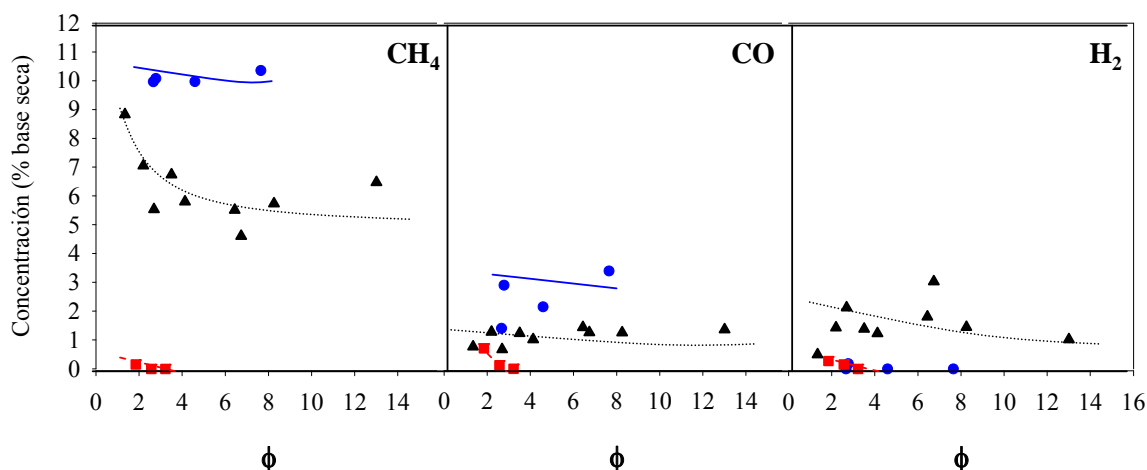
La Figura 2.21 muestra el efecto de la relación TO/combustible ( $\phi$ ) sobre la eficacia de combustión, trabajando con los tres transportadores de hierro, el sintético, el residuo y el mineral, a temperaturas diferentes del reactor de reducción, 830 y 880°C (salvo en el caso del mineral, en que sólo se realizaron experimentos a 880°C) usando PSA-offgas como combustible. Como puede observarse se obtuvieron resultados similares a los obtenidos con  $\text{CH}_4$ , es decir, las mayores eficacias de combustión se obtuvieron con el transportador sintético, siendo las menores las obtenidas con el mineral.



**Figura 2.21.** Efecto de la relación molar TO/combustible sobre la eficacia de combustión usando PSA-offgas como combustible a diferentes temperaturas. Fe15-WM (—): 830°C (○) y 880°C (●); Residuo (---): 830°C (△) y 880°C (▲); Mineral (.....): 880°C (■).

Con los transportadores naturales no se consigue la combustión completa del combustible, ni siquiera a valores de  $\phi$  altos, a pesar de la presencia de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  en la corriente PSA, gases con los que son muy reactivos estos transportadores. Estos

resultados pueden explicarse en base a la baja reactividad de los transportadores naturales con  $\text{CH}_4$ , como se encontró en la termobalanza. Este hecho se corrobora en la figura 2.22, donde se muestra el efecto de  $\phi$  sobre la composición del gas producto, alimentando PSA-offgas a  $880^\circ\text{C}$ , usando los tres tipos de TO.



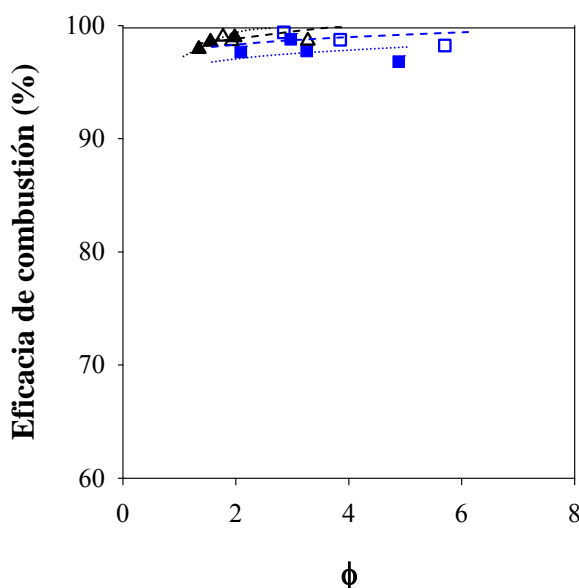
**Figura 2.22.** Efecto de la relación molar TO/combustible sobre la composición del gas producto utilizado, PSA-offgas como combustible.  $T_{\text{RR}} = 880^\circ\text{C}$ . Fe15-WM (■):Residuo (▲); Mineral (●).

Trabajando con el transportador sintético se obtienen concentraciones de  $\text{CH}_4$  a la salida muy bajas, es decir, prácticamente se convierte todo el metano, mientras que usando los transportadores naturales se obtienen concentraciones de  $\text{CH}_4$  mayores, debido a sus bajas reactividades con este gas. Sin embargo las concentraciones de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  son bajas en todo momento a cualquier valor de  $\phi$  y con cualquier transportador, dada la alta reactividad de estos TO con estos gases.

Comparando las figuras 2.20 y 2.21 puede observarse como se alcanzaron mayores eficacias de combustión usando PSA-offgas en lugar de  $\text{CH}_4$  con los transportadores naturales, debido a la presencia de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  en este combustible.

El efecto de la naturaleza del combustible también se estudió usando gas de síntesis. La Figura 2.23 muestra el efecto de la relación TO/combustible ( $\phi$ ) sobre la eficacia de combustión, trabajando con el residuo y el mineral, a  $880^\circ\text{C}$  usando gas de síntesis como combustible con dos relaciones  $\text{CO}/\text{H}_2$  distintas (1 y 3). Como puede observarse, dada la alta reactividad de los transportadores con  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , se obtuvieron eficacias mayores que las obtenidas con  $\text{CH}_4$  y PSA-offgas, cercanas al 100%,

independientemente del transportador usado, la temperatura usada y/o la relación CO/H<sub>2</sub>.



**Figura 2.23.** Efecto de la relación molar TO/combustible sobre la eficacia de combustión de gas de síntesis.  $T_{RR} = 880^{\circ}\text{C}$ . Residuo: CO/H<sub>2</sub> = 1 (Δ) y COH<sub>2</sub> = 3 (▲); Mineral: CO/H<sub>2</sub> = 1 (□) y CO/H<sub>2</sub> = 3 (■).

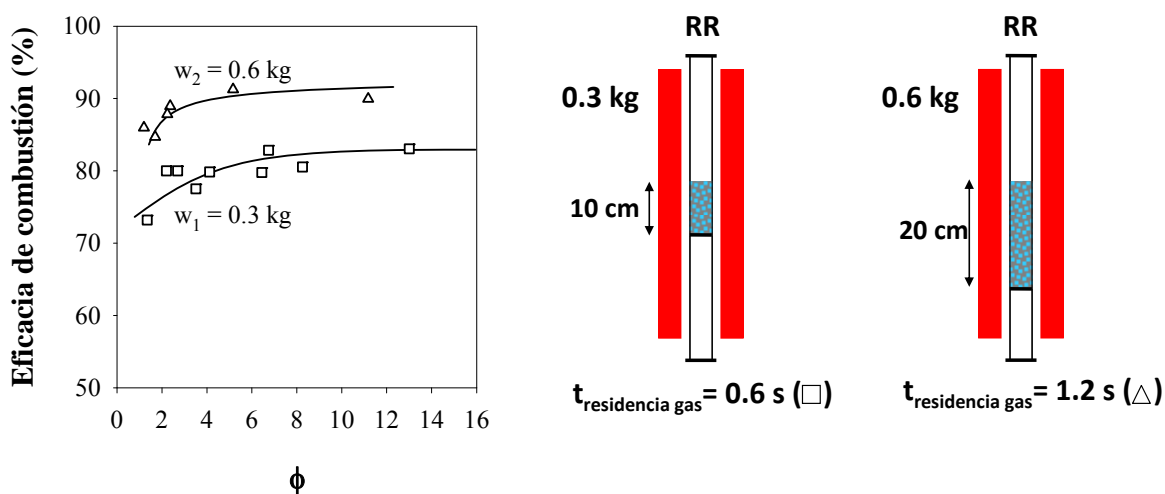
Como conclusión de los resultados obtenidos trabajando con los diferentes TO de hierro podemos decir que, usando el transportador sintético, se obtuvieron eficacias de combustión muy similares independientemente del gas usado como combustible. Sin embargo, los transportadores naturales mostraron eficacias de casi el 100% alimentando gas de síntesis como combustible y eficacias mucho menores con aquellos combustibles que contienen metano.

### 2.3.3. Mejora de la eficacia de combustión

#### 2.3.3.1. Efecto del incremento de inventario de sólidos en RR

Como pudo verse en la figura 2.20, cuando trabajamos en la planta CLC con los transportadores naturales y alimentamos combustibles que contienen metano, no se obtienen eficacias de combustión del 100%, incluso trabajando con altas relaciones TO/combustible ( $> 10$ ), consiguiendo una eficacia de combustión para el TO procedente del residuo en torno al 80%. Una de las opciones que se consideró en esta tesis para

aumentar la eficacia de combustión trabajando con transportadores naturales fue la de aumentar el tiempo de residencia en el reactor de reducción, aumentando el inventario de sólidos. En la figura 2.24 se muestra el efecto de  $\phi$  sobre la eficacia de combustión, trabajando con el residuo como TO, y alimentando PSA-offgas como combustible, a 880°C, trabajando con dos pesos de lecho en el RR diferentes: 310 y 620 g. Como puede observarse, el incremento del inventario de sólidos produce un significativo aumento en la eficacia de combustión, debido al mayor tiempo de residencia del gas en el RR. Sin embargo, no se alcanzaron combustiones completas del combustible. Por extrapolación de los resultados mostrados en este trabajo, y considerando flujo de pistón del gas en el RR [63], sería necesario un inventario de sólidos de 1600 kg/MW<sub>t</sub> para convertir completamente una corriente de PSA-offgas. Este valor concuerda con los encontrados para un transportador sintético basado en hierro preparado por granulación en frío [63], que requiere un inventario de sólidos de 2500 kg/MW<sub>t</sub> para convertir completamente gas natural y 1100 kg/MW<sub>t</sub> para convertir completamente gas de síntesis.

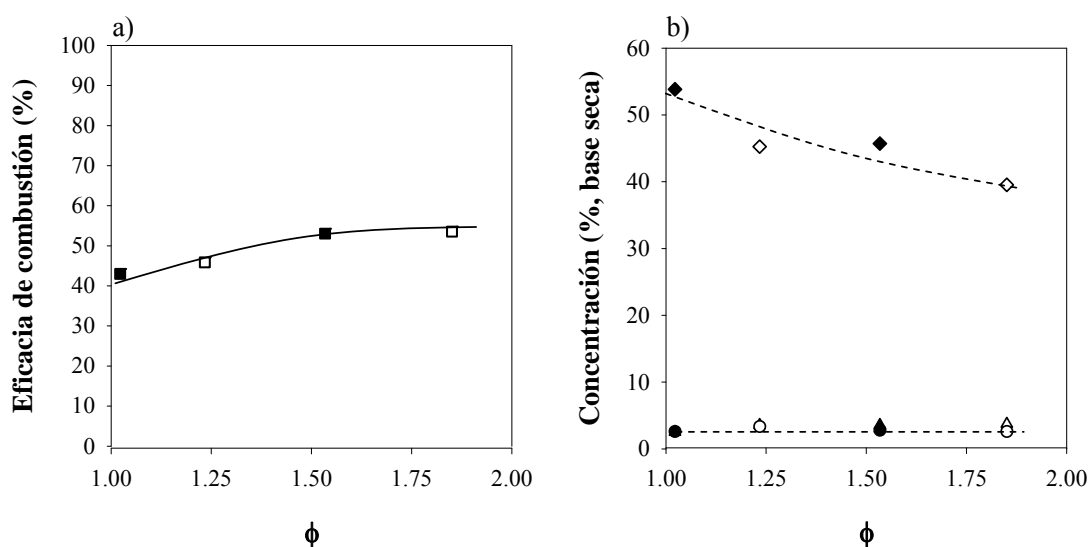


**Figura 2.24.** Efecto de la relación molar TO/combustible sobre la eficacia de combustión, usando el residuo como TO y trabajando con dos alturas de lecho en el reactor de reducción. Combustible: PSA-offgas.  $T_{RR} = 880^\circ\text{C}$ .

### 2.3.3.2. Adición de Ni

En la sección 2.3.1.5. se estudió el efecto de la adición física de un TO de níquel sobre un lecho de partículas de transportador sintético de hierro. La mejora en la eficacia de combustión como consecuencia del efecto catalítico del níquel sólo se observó a bajas temperaturas. A altas temperaturas, el TO de hierro sintético mostraba eficacias de

combustión similares a la mezcla física de TOs de hierro y níquel. Como se vio en el apartado 2.3.4.1.1, los transportadores naturales no son tan reactivos con el  $\text{CH}_4$  como el sintético. Como consecuencia de esto se obtienen eficacias de combustión bajas durante la operación en continuo. Así pues, con el objetivo de mejorar la conversión de  $\text{CH}_4$  con el mineral de hierro, se estudió el efecto de añadir una pequeña cantidad de un TO de níquel al reactor de reducción, ya que el efecto catalítico que ejerce el Ni sobre el reformado de  $\text{CH}_4$  ayudaría a mejorar la conversión de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , gases más reactivos con el TO de Fe. Para ello se adicionó sobre un lecho de partículas de mineral la cantidad necesaria de un transportador sintético de níquel (Ni18-WM) para obtener un 5% en peso de NiO en todo el sistema, quitando previamente la misma cantidad de transportador de hierro, para mantener constante el inventario de sólidos en el sistema. Dada la baja reactividad del mineral, los experimentos se realizaron a alta temperatura ( $930^\circ\text{C}$ ) y usando  $\text{CH}_4$  como combustible.



**Figura 2.25.** a) Efecto de la relación TO/combustible sobre la eficacia de combustión. Combustible:  $\text{CH}_4$ . (■) Mineral; (□) Mineral + 5% NiO.  $T_{\text{RR}}=930^\circ\text{C}$ .

b) Efecto de la relación TO/combustible sobre la concentración de gas a la salida del reactor de reducción. Combustible:  $\text{CH}_4$ . (▲)  $\text{CO}$ , Mineral; (△)  $\text{CO}$ , Mineral + 5% NiO; (●)  $\text{H}_2$ , Mineral; (○)  $\text{H}_2$ , Mineral + 5% NiO; (◆)  $\text{CH}_4$ , Mineral; (◇)  $\text{CH}_4$ , Mineral + 5% NiO.  $T_{\text{RR}}=930^\circ\text{C}$ .

Las eficacias de combustión obtenidas en función de la relación TO/combustible se muestran en la figura 2.25. Los resultados se compararon con los obtenidos con el mineral de hierro sin níquel. Como puede verse no se obtuvo una mejora de la eficacia de combustión tras la adición de un 5% en peso de NiO al inventario total de sólidos.

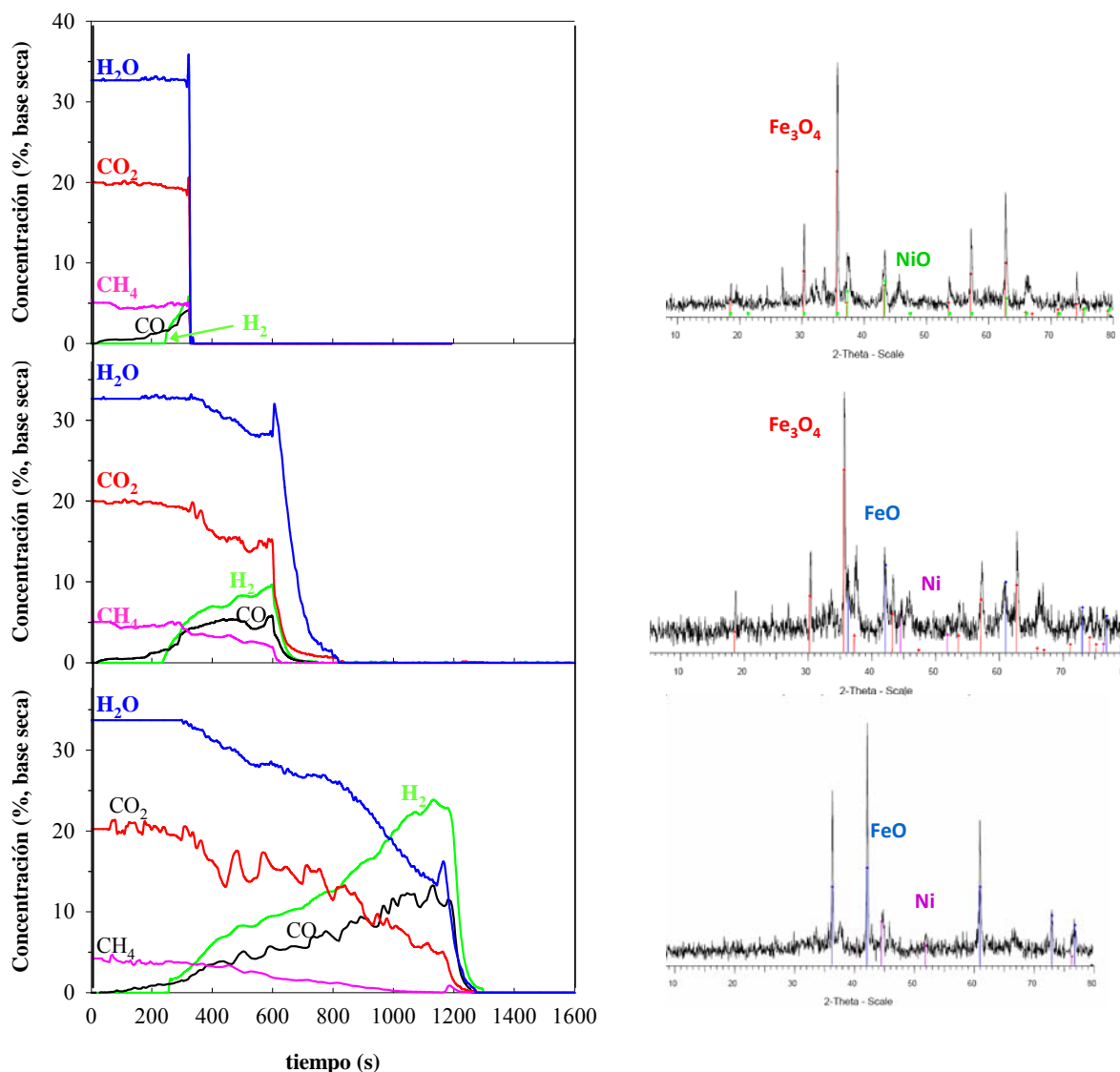


Las concentraciones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  obtenidas a la salida del RR fueron similares en ambos casos, usando el mineral de hierro y la mezcla mineral+Ni18-WM, como puede verse en la figura 2.25.

Para analizar en profundidad por qué la adición de níquel al sistema no tuvo el esperado efecto positivo sobre la eficacia de combustión, se realizaron una serie de estudios en el reactor de lecho fluidizado discontinuo. Así, para analizar como varían las concentraciones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  en la combustión de  $\text{CH}_4$  a distintos tiempos de reducción, se llevaron a cabo varios ciclos de reducción en el reactor de lecho fluidizado discontinuo con una mezcla de mineral + Ni18-WM (2% NiO), con ambos TOs oxidados. Los experimentos se llevaron a cabo a  $950^\circ\text{C}$  con una velocidad superficial del gas de entrada de 10 cm/s. La composición del gas reductor fue de 25% de  $\text{CH}_4$  y 10% de  $\text{H}_2\text{O}$ . La figura 2.26 muestra la distribución de productos a la salida del reactor para periodos de 330, 600 y 1200 segundos respectivamente. Tras 250 segundos, comienzan a subir las concentraciones de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , y las concentraciones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  comienzan a decrecer. A los 1200 segundos todo el  $\text{CH}_4$  se convierte totalmente en  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ .

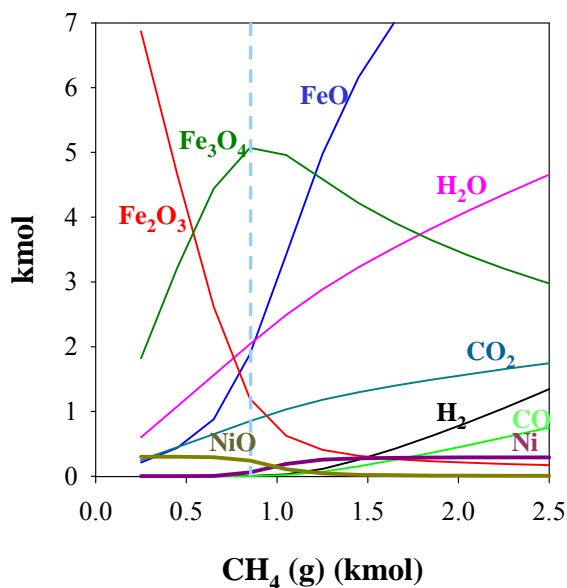
Al final de cada ciclo de reducción se tomaron muestras de lecho para analizar en XRD. Tras 330 segundos de reducción, la muestra XRD reveló la presencia de las formas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y NiO, pero no se detectó níquel metálico. Tras 600 segundos de reducción aparece el níquel metálico, junto con las formas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y FeO. Finalmente, tras 1200 segundos de reducción sólo se detectaron Ni metálico y FeO en la muestra analizada en XRD. Estos datos muestran que el níquel reducido aparece cuando aparece la forma FeO, es decir, cuando aparece  $\text{H}_2$ . Cuando la forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es la única forma reducida de Fe, el TO quema el  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , produciendo muy poco  $\text{H}_2$ , y por tanto el NiO no se reduce a  $\text{Ni}^0$ , y no se observa ningún efecto catalítico.

Cuando todo el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está completamente reducido a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  comienza a ser reducida a FeO, termodinámicamente el TO no es capaz de convertir el  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y tiene lugar la combustión parcial de  $\text{CH}_4$ , obteniéndose  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ . El  $\text{H}_2$  producido reduce el NiO a  $\text{Ni}^0$  y éste último puede ejercer su efecto catalítico sobre el  $\text{CH}_4$ , desapareciendo como gas a la salida del reactor.



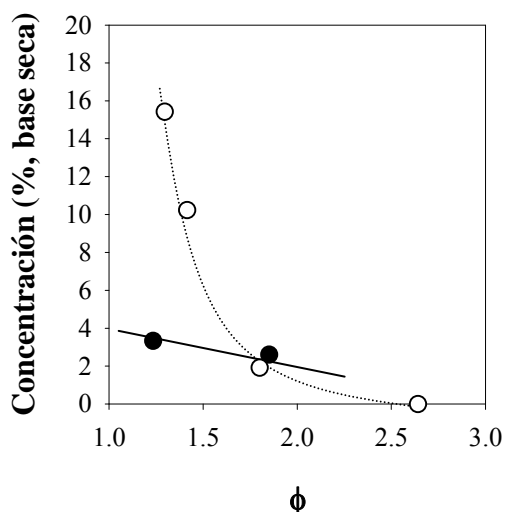
**Figura 2.26.** Distribución de productos en base seca durante la etapa de reducción en lecho fluidizado semicontinuo usando el mineral. Concentración de H<sub>2</sub>O sin corregir. T= 950°C, Combustible = 25% CH<sub>4</sub>, 10% H<sub>2</sub>O.

Esta distribución de productos se corroboró realizando una simulación con el programa HSC Chemistry 6.1 [102]. La simulación se realizó a 950°C y 1 bar. En la figura 2.27 se muestra las concentraciones de las distintas especies en función de la concentración de CH<sub>4</sub>. Como puede observarse, mientras sólo coexisten las especies Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> el CH<sub>4</sub> es convertido a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y el NiO se mantiene en su forma oxidada. Cuando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comienza a disminuir y empieza a aparecer la forma FeO, comienza a aparecer H<sub>2</sub> y CO, como consecuencia de la combustión parcial de CH<sub>4</sub>, y el NiO es reducido a Ni<sup>0</sup> por el H<sub>2</sub> producido.



**Figura 2.27.** Equilibrio termodinámico en función de la cantidad de  $\text{CH}_4$  alimentada al sistema.  $T = 950^\circ\text{C}$ .  $P = 1$  bar.

Además, el  $\text{H}_2\text{O}$  producida durante la combustión también puede afectar al efecto catalítico del níquel, oxidando el  $\text{Ni}^0$  a  $\text{NiO}$ . Dicho efecto se comprobó en el lecho fluidizado discontinuo con un experimento con una mezcla física de mineral de hierro y el TO de níquel Ni18-WM. Previamente, el  $\text{NiO}$  fue reducido completamente en el mismo reactor discontinuo con  $\text{H}_2$ . Seguidamente, el TO de níquel reducido se mezcló físicamente con el mineral de hierro, resultando una mezcla con un 2% de  $\text{NiO}$ . Se realizó un ciclo de reducción a  $950^\circ\text{C}$ , con un 15% de  $\text{CH}_4$  y un 20% de  $\text{H}_2\text{O}$  y una velocidad superficial de gas de 10 cm/s. El tiempo de reducción fue de 4.5 min, para reducir el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , simulando de esta forma las mismas condiciones que se tendrían en la operación en continuo dentro del RR. Tras la reducción, el análisis de las muestras del lecho por XRD detectó la presencia de la forma oxidada  $\text{NiO}$  junto con la forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , confirmando la completa oxidación del  $\text{Ni}^0$  a  $\text{NiO}$  por el vapor de agua, en dichas condiciones de operación. Por tanto, es posible que durante los experimentos en la planta en continuo el vapor de agua producido durante la combustión oxide el  $\text{Ni}^0$  a  $\text{NiO}$ , evitando que pueda catalizar la descomposición de  $\text{CH}_4$ . La presencia de la forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  confirmó a su vez que se reprodujeron las mismas condiciones que se dan en el RR en la planta en continuo.



**Figura 2.28.** Efecto de la relación molar TO/combustible sobre la concentración de  $H_2$  a la salida del RR, usando  $CH_4$  como combustible y diferentes mezclas de TO de Fe + TO de Ni. (●) Mineral+5%NiO,  $T_{RR} = 930^\circ C$ ; (○) Fe15Ni2-PM,  $T_{RR} = 830^\circ C$ . Datos tomados de Figuras 2.16 y 2.25 b).

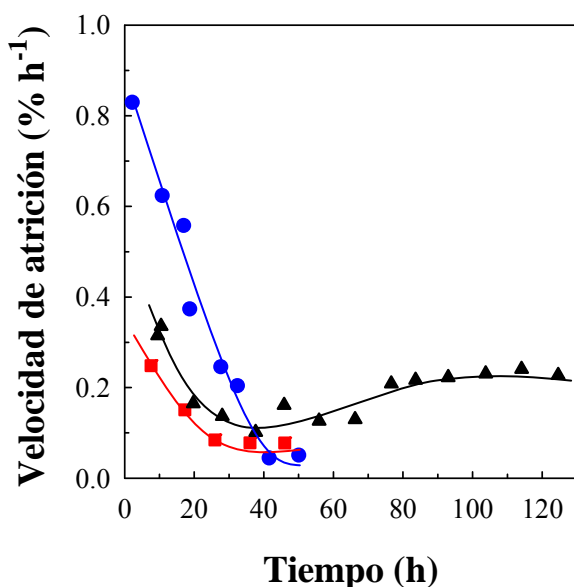
Estos estudios permiten explicar los inesperados resultados encontrados en la planta en continuo cuando se utilizó el mineral mezclado con un TO de Ni. Así por tanto, cuando la reducción de  $Fe_2O_3$  se para en la forma  $Fe_3O_4$ , el TO de hierro convierte el  $CH_4$  a  $CO_2$  y  $H_2O$ , produciendo poco  $H_2$  y por tanto no reduciéndose el NiO a  $Ni^0$ . El poco NiO que pueda reducirse es oxidado por el  $H_2O$  generada en la combustión. Debido a esto, el TO de Ni no ejerce efecto catalítico y no mejora las eficacias de combustión respecto a las obtenidas usando el TO mineral sin mezclar.

Ahora bien, como pudo verse en el apartado 2.2.5 la adición física de un TO de níquel en un lecho de partículas del transportador de hierro sintético (Fe15Ni2-PM) a bajas temperaturas ( $830^\circ C$ ) y bajos valores de  $\phi$  sí que tenía un efecto positivo sobre la eficacia de combustión de  $CH_4$ . En esas condiciones de operación el TO quema parcialmente el metano, obteniéndose mucho hidrógeno. El  $H_2$  reduce el NiO a  $Ni^0$ , y éste último puede actuar, descomponiendo el  $CH_4$  a  $CO$  e  $H_2$ . En la figura 2.28 se muestra una comparación de las concentraciones de  $H_2$  medidas a la salida del RR en los tests realizados en planta con la mezcla física Fe15Ni2-PM y con la mezcla mineral+Ni18-WM.

### 2.3. 4. Atrición

Como se comentó anteriormente, un parámetro importante que afecta a un proceso CLC es la vida media del TO. Para analizar esta propiedad se determinaron en la planta en continuo de 500 W<sub>t</sub> las velocidades de atrición de los diferentes materiales utilizados en esta tesis. La Figura 2.27 presenta la evolución de la velocidad de atrición con el tiempo trabajando con los tres transportadores de hierro: sintético, residuo y mineral. Como puede verse, durante las primeras horas de operación se midió una alta velocidad de atrición en todos los casos, debido a la elutriación de partículas finas formadas durante el proceso de preparación de los transportadores, así como de aquellas partículas pegadas a la superficie de los transportadores. Después de 40 h de operación, el valor de la atrición descendió a valores bajos ( $< 0.1\%/h$ ) trabajando con los tres tipos de transportadores. Como puede observarse, el transportador sintético es el material que genera menor cantidad de finos; su velocidad de atrición inicial es muy baja y tras 20 horas de operación se estabiliza en  $0.08 \%/h$ , aproximadamente, correspondiente a un tiempo de vida medio de 1250 h. Esta baja velocidad de atrición es debida al uso de un soporte comercial ( $\gamma$ -alúmina) desarrollado para ser usado en procesos de craqueo catalítico en lechos fluidizados.

El residuo inicialmente presentó velocidades de atrición ligeramente mayores que las obtenidas con el transportador sintético. Tras 40 h de operación la velocidad de atrición del residuo alcanza un valor de  $0.1 \%/h$ , correspondiente a una vida media de 1000 h. Sin embargo, tras 80 h de operación, la velocidad de atrición aumenta hasta  $0.2 \%/h$ , correspondiente a una vida media de las partículas de 500 h. El mineral presentó las velocidades de atrición más altas inicialmente, debido a los sucesivos procesos de molienda realizados durante su preparación, aunque, tras 40 h descendió a  $0.04 \%/h$ , correspondiente a una vida media de 2500h.



**Figura 2.27.** Velocidad de atrición en función del tiempo para los tres transportadores de hierro, medida en la planta en continuo CLC: (■) Fe15-WM; (▲) Residuo; (●) Mineral.

Como se comentó en el apartado de introducción, el coste final del TO depende de la vida media de las partículas. Por tanto, es necesario que las partículas tengan una elevada vida media para reducir el coste del proceso global. El uso del residuo como TO en un sistema CLC supondría una mayor cantidad de reposición que el uso de los otros materiales. Sin embargo, ya que el residuo tiene un coste muy bajo o nulo, las reposiciones de este material en un sistema CLC se verían compensadas por su mínimo coste.

## 2.4. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO SR-CLC

El proceso SR-CLC fue propuesto por Ryden y Lyngfelt [44] para la producción de  $H_2$  con captura de  $CO_2$  con bajos costes, usando los beneficios de la tecnología CLC. En este proceso el vapor de agua y los hidrocarburos son convertidos en gas de síntesis usando un catalizador dentro de tubos de reformado, como en el reformado de metano convencional. La principal diferencia con respecto al reformado convencional es que el calor requerido para las reacciones endotérmicas de reformado es suministrado por las partículas de un TO en circulación en el sistema CLC. Los tubos de reformado pueden ir situados tanto en el reactor de reducción (figura 2.28 a) como en el reactor de oxidación (figura 2.28 b). Ambos reactores son lechos fluidizados, que tienen unas condiciones de transferencia de calor muy favorables. Para la producción de  $H_2$ , se

integran en el sistema SR-CLC una unidad WGS y una unidad PSA. Para aumentar el poder calorífico de la corriente que sale rechazada de la unidad PSA, PSA-offgas, una parte del  $\text{CH}_4$  del proceso puede utilizarse en el reactor de reducción. Por tanto, en el proceso SR-CLC, el sistema CLC es usado tanto para proveer calor como para capturar el  $\text{CO}_2$  generado en la combustión de los gases combustibles contenidos en la corriente residual de la PSA.

Ryden y Lyngfelt [44] propusieron un diseño preliminar, con los tubos de reformado situados dentro del RR, para demostrar la viabilidad del proceso SR-CLC. Concluyeron que las dimensiones del reactor eran razonables y que el proceso SR-CLC tiene potencial para conseguir una mayor selectividad hacia la producción de  $\text{H}_2$  que el sistema SR convencional, debido a las bajas temperaturas requeridas y a las favorables condiciones de transferencia de calor. La producción de  $\text{H}_2$  en este proceso depende de la integración del proceso SR con el sistema CLC. La conversión de  $\text{CH}_4$  en el proceso SR y la separación de  $\text{H}_2$  en la unidad PSA afectan al balance entálpico en el sistema CLC, ya que la corriente residual de la unidad PSA es el combustible usado en el sistema CLC.

La elección de un TO adecuado es clave para el desarrollo de la tecnología SR-CLC. Por su bajo coste y su compatibilidad ambiental los transportadores de oxígeno basados en Fe se consideran adecuados para el proceso SR-CLC. Como ha podido observarse anteriormente, un TO de hierro sintético soportado sobre alúmina se comporta adecuadamente en una unidad CLC quemando PSA-offgas y es considerado como un material prometedor para una aplicación SR-CLC.

En este apartado se determinaron las condiciones óptimas de funcionamiento del proceso SR-CLC con el fin de maximizar la producción de  $\text{H}_2$ , trabajando con un transportador de oxígeno de hierro, en condiciones autotérmicas. Para ello se realizaron balances de masa y energía al sistema SR-CLC.

En primer lugar, se realizó un estudio variando dos parámetros externos al sistema CLC, como la conversión de  $\text{CH}_4$  en el proceso de reformado ( $X_{\text{CH}_4}$ ) y la eficacia de la unidad de separación PSA ( $\eta_{\text{PSA}}$ ) para conocer cómo afectan al balance de entalpía del sistema SR-CLC. Se determinaron los pares de valores  $X_{\text{CH}_4}$ -  $\eta_{\text{PSA}}$  que permiten trabajar en condiciones autotérmicas. Posteriormente se evaluó, trabajando en condiciones

autotérmicas, el efecto del diseño y las condiciones de operación del sistema SR-CLC – disposición de los tubos de reformado (es decir, tubos en RR o tubos en RO) y las características del transportador basado en Fe (conversión y contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del TO) sobre la producción de  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$  alimentado. A partir de los análisis de estos resultados, se determinaron las condiciones de operación que maximizan la producción de  $\text{H}_2$ .

#### 2.4.1. Procedimiento

Para determinar las condiciones de operación autotérmicas que maximizan la producción de  $\text{H}_2$  en un sistema SR-CLC se llevaron a cabo balances de materia y entalpía del sistema global. El estudio se realizó considerando el uso de TOs de hierro. En un sistema mixto SR-CLC los tubos de reformado pueden situarse en el interior de cualquiera de los dos reactores del sistema CLC: en el RR (Figura 2.28 a) o en el RO (Figura 2.28 b). A la salida de los tubos de reformado el gas pasa por un reactor Water-Gas-Shift, con el fin de maximizar la producción de  $\text{H}_2$ . Por último, el  $\text{H}_2$  se separa del resto de componentes en una unidad PSA. El balance másico al proceso global se realizó variando la conversión de  $\text{CH}_4$  en el proceso de reformado ( $X_{\text{CH}_4}$ ) y la eficacia de separación de la unidad PSA ( $\eta_{\text{PSA}}$ ).

La conversión de  $\text{CH}_4$  en el reformador,  $X_{\text{CH}_4}$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4, \text{ent SR}} - F_{\text{CH}_4, \text{sal SR}}}{F_{\text{CH}_4, \text{ent SR}}} \quad (\text{E2.15})$$

La eficacia de separación de la unidad PSA,  $\eta_{\text{PSA}}$ , se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{\text{PSA}} = \frac{F_{\text{H}_2, \text{ent PSA}} - F_{\text{H}_2, \text{sal PSA}}}{F_{\text{H}_2, \text{ent PSA}}} \quad (\text{E2.16})$$

El flujo de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  en la corriente residual de la unidad PSA es el mismo que el que sale de la unidad WGS. El flujo de  $\text{H}_2$  en la corriente PSA-offgas depende del valor



de  $\eta_{PSA}$ . En algunos casos, una fracción del  $CH_4$  alimentado al reformador debe desviarse y alimentarse directamente al RR –ver figuras 2.28 a) y 2.28 b)-. Por tanto, el flujo total de  $CH_4$  se divide en:

$$F_{CH_4, T} = F_{CH_4, ent SR} + F_{CH_4, desv CLC} \quad (E2.17)$$

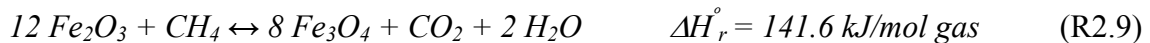
El balance másico de oxígeno al RR del sistema CLC es:

$$\frac{1}{M_{TO}} \cdot \dot{m}_{TO} \cdot R_O \cdot \Delta X_S = (4F_{CH_4} + F_{H_2} + F_{CO})_{sal PSA} + (4F_{CH_4})_{desv CLC} \quad (E2.18)$$

Para realizar el balance másico se han de tener en cuenta las posibles reacciones que pueden acontecer en cada una de las fases del proceso. A este respecto, las reacciones que pueden tener lugar en el reformador son:



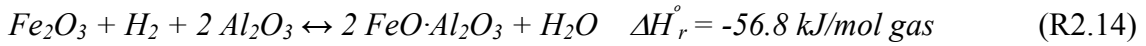
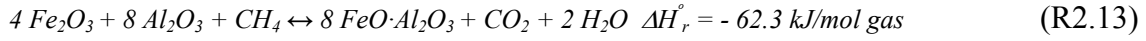
Cuando la reducción de  $Fe_2O_3$  se para en la forma  $Fe_3O_4$  las reacciones que pueden darse, con diferente contribución, en el reactor de reducción son:



En el reactor de oxidación la principal reacción que tiene lugar es:



Cuando la reducción del  $Fe_2O_3$  procede hacia la forma  $FeO \cdot Al_2O_3$  las principales reacciones que tienen lugar en el reactor de reducción, con diferente contribución, son:



La reacción principal que sucede en el reactor de oxidación es:



El flujo de aire en el RO se obtiene suponiendo un exceso de aire de  $\lambda = 1.2$ , siendo  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{2F_{O_2, ent RO}}{(4F_{CH_4} + F_{CO} + F_{H_2})_{sal PSA} + (4F_{CH_4})_{desv CLC}} \quad (E2.19)$$

En la salida del RO, el flujo de gas se obtiene suponiendo combustión completa de los gases a  $CO_2$  y  $H_2O$ :

$$F_{O_2, sal RO} = F_{O_2, ent RO} \frac{\lambda - 1}{\lambda} \quad (E2.20)$$

El balance entálpico en el RR y RO se realizó teniendo en cuenta la entalpía de los compuestos entrantes y salientes, sólidos y gaseosos, a cada reactor del sistema, es decir, el RR, el RO, el reformador y el reactor WGS. El balance entálpico a cada reactor puede expresarse de forma genérica como:

$$H_{reac} = H_{prod} - \Delta H_i \quad (E2.21)$$

La entalpía de reactantes y productos puede calcularse como:

$$H_{reac} = \sum F_{reac, i} h_{reac, i} \quad (E2.22)$$

$$H_{prod} = \sum F_{prod, i} h_{prod, i} \quad (E2.23)$$

Donde la entalpía del componente  $i$  se obtiene a partir de la expresión:

$$h_i = h_i^o + \int_{T_o}^T C_{p,i}(T)dT \quad (\text{E2.24})$$

La diferencia de entalpía entre productos y reactantes en cada reactor ( $\Delta H_i$ ) se calcula dependiendo de la localización de los tubos de reformado.

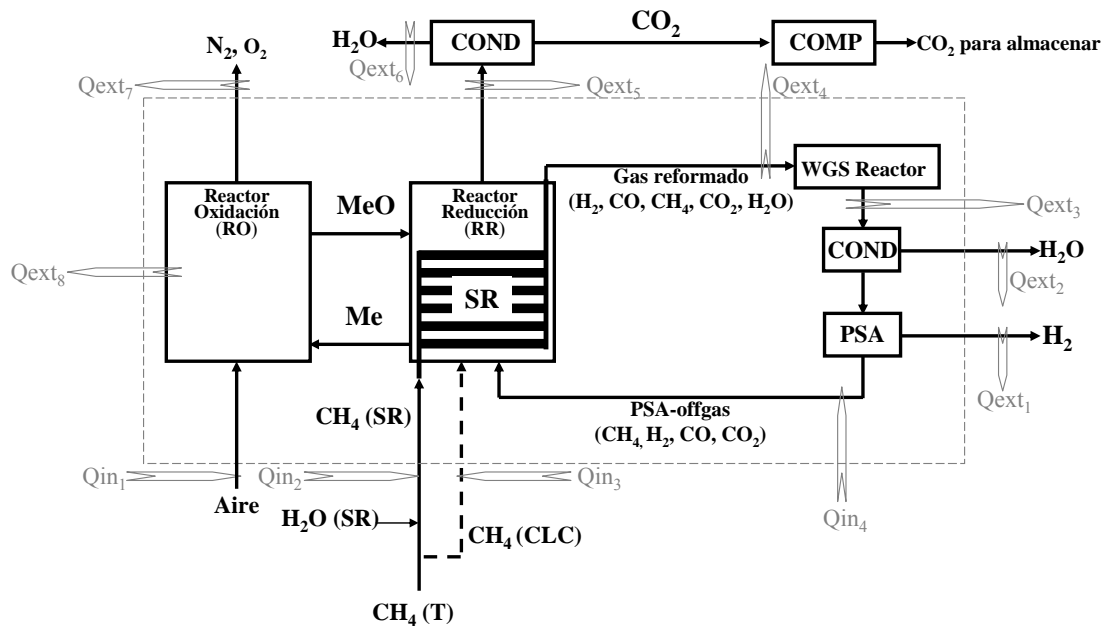
Las condiciones iniciales de las que se partieron para realizar este estudio fueron las siguientes:

- Se tomó como referencia  $1\text{MW}_t$  de  $\text{CH}_4$ , considerando tanto el  $\text{CH}_4$  que se introduce al reformador junto con el vapor de agua como el que se desvía y se alimenta directamente al RR, es decir,  $\text{CH}_4(\text{T}) = \text{CH}_4(\text{SR}) + \text{CH}_4(\text{CLC})$  en Figuras 2.28 (a) y (b).
- Temperatura de entrada de todos los gases al sistema:  $400^\circ\text{C}$ .
- Temperatura en el interior de tubos de reformado:  $800^\circ\text{C}$ .
- Temperatura exterior tubos de reformado:  $900^\circ\text{C}$ .
- Temperatura inicial y final de todos los gases y  $\text{H}_2\text{O}$ :  $25^\circ\text{C}$ .
- Sistema adiabático. No hay pérdidas de calor en el sistema.
- Conversión completa del combustible en el RR a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Temperatura reactor WGS:  $237^\circ\text{C}$ .
- Relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4$  en la entrada al reformador.
- Oxidación completa del TO en RO.
- Exceso de aire  $\lambda = 1.2$ .
- Presión en el sistema  $\text{CLC} = 1$  bar.
- Presión en tubos de reformado  $= 2$  MPa.

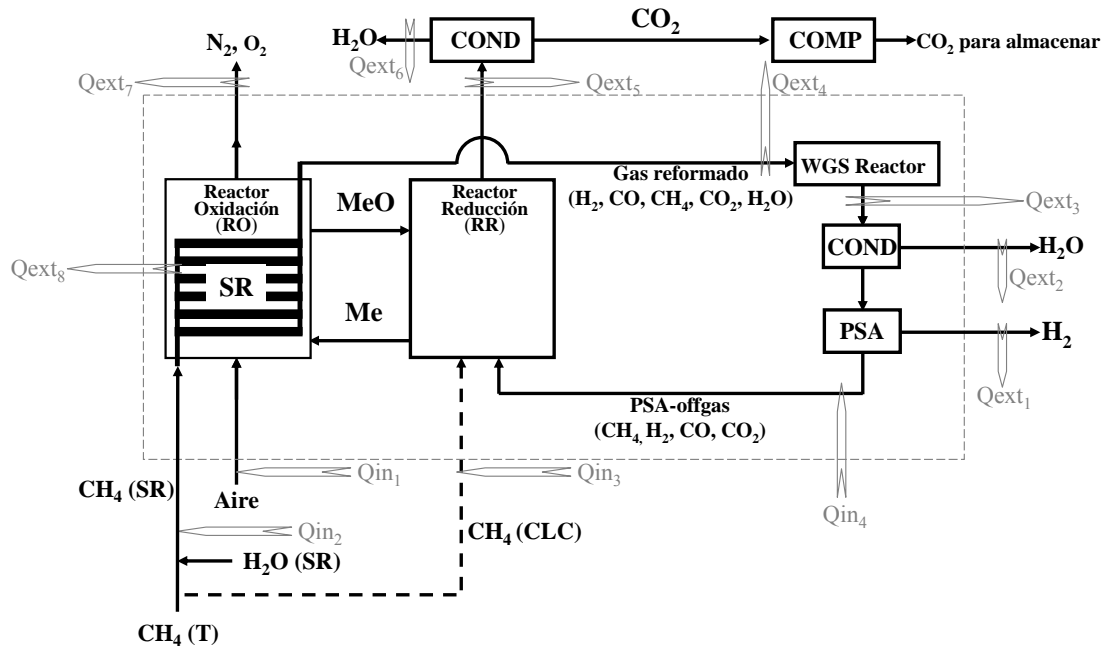
En un sistema SR-CLC se considera al RO como el punto más caliente, y por tanto no puede transferirse calor a este reactor de ningún otro punto del sistema. Sin embargo, una determinada cantidad de calor debe extraerse del RO para mantener el balance entálpico en el sistema. Para obtener el valor de dicho calor ( $Q_{\text{ext}_8}$  en figuras 2.28 a y b) se fija la temperatura de aquel reactor (RR o RO) donde estén colocados los tubos de reformado en  $900^\circ\text{C}$ . La temperatura del otro reactor se calcula a partir del balance entálpico, con el que se determina la temperatura de los sólidos que entran en ese reactor. Una vez

obtenida la temperatura del reactor de oxidación,  $Q_{ex_8}$  se calcula igualmente por balance entálpico.

a)



b)



**Figura 2.28.** Diagrama con entradas y salidas de energía de: (a) sistema SR-CLC con los tubos de reformado dentro del reactor de reducción; (b) sistema SR-CLC con los tubos de reformado dentro del reactor de oxidación.

Todos los datos termodinámicos necesarios se obtuvieron de Barin [103]. Todos los gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) y los sólidos presentes en los reactores ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) son considerados como reactantes y productos. En un sistema SR-CLC una parte del calor extraído,  $Q_{\text{ext}_g}$ , ha de ser transferido al sistema SR para que puedan llevarse a cabo las reacciones de reformado. Cuando  $Q_{\text{ext}_g}$  es igual a 0 el calor requerido por el sistema SR es igual al extraído en el sistema CLC y el sistema funcionaría en régimen autotérmico. Cuando  $Q_{\text{ext}_g} < 0$  hay un exceso de entalpía en sistema SR-CLC, es decir, el calor extraído en el sistema CLC es mayor al requerido por el sistema SR. Al contrario,  $Q_{\text{ext}_g} > 0$  significa que la energía generada por el RO del sistema CLC no es suficiente para satisfacer las necesidades del sistema SR y es necesario un aporte de energía del exterior. Conviene aclarar que en esta sección los valores de  $Q$  corresponden a cambios de entalpía.

Una vez determinadas las condiciones de operación autotérmicas para un sistema SR-CLC, se realizó un balance entálpico integrando el sistema SR-CLC con precalentadores y un reactor WGS, ver figura 2.28 (a) y (b). En este balance entálpico, se tomó en cuenta la energía que puede extraerse de las corrientes salientes, a alta temperatura, para precalentar las corrientes entrantes de gas a los reactores y para evaporar y calentar el agua alimentada al reactor WGS. El flujo extraído o suministrado a cada corriente se calcula como:

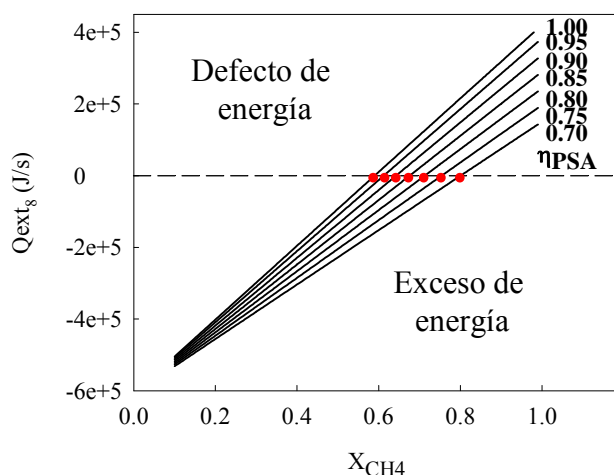
$$Q_i = \sum [F_i C_{p,i} (T_{\text{sal}} - T_{\text{ent}})] \quad (\text{E2.25})$$

La suma de todas las salidas y entradas de entalpía al sistema dió en todo momento como resultado 1  $\text{MW}_t$ , la cantidad inicial de  $\text{CH}_4$  alimentado. Este hecho corrobora que los cálculos se realizaron de forma correcta.

### 2.4.2. Condiciones autotérmicas

El análisis de autotermicidad en el proceso SR-CLC se llevó a cabo variando la conversión de  $\text{CH}_4$  en el reformado,  $X_{\text{CH}_4}$ , y la eficacia de la unidad PSA,  $\eta_{\text{PSA}}$ . Se tuvieron en cuenta para ello las suposiciones comentadas anteriormente. Además, para

evitar la influencia de parámetros que afectan al sistema CLC, se fijó una conversión del sólido  $\Delta X_S=0.5$  y un contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el TO de un 20% en peso. Se presenta un análisis preliminar suponiendo una reducción de la forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y con los tubos de reformado colocados en el RR.

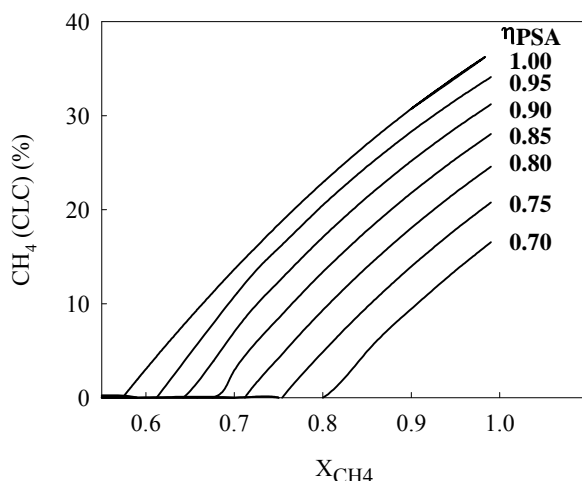


**Figura 2.29.** Efecto de  $X_{CH_4}$  sobre el flujo de calor  $Q_{ext_8}$  requerido, extraído o suministrado al reactor de oxidación de un sistema SR-CLC, a diferentes valores de  $\eta_{PSA}$ . -●- condiciones autotérmicas. Sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\Delta X_S=0.5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 20\%$ . Tubos SR dentro del reactor de reducción.

La figura 2.29 muestra el efecto de varios pares de valores ( $X_{CH_4}$  -  $\eta_{PSA}$ ) sobre el balance entálpico global al sistema SR-CLC ( $Q_{ext_8}$ ). En esta figura pueden verse aquellos pares de valores  $X_{CH_4}$  -  $\eta_{PSA}$  que permiten al RO trabajar en condiciones autotérmicas, con un exceso de energía ( $Q_{ext_8} < 0$ ) o con un defecto de energía ( $Q_{ext_8} > 0$ ). Cuando  $X_{CH_4}$  y/o  $\eta_{PSA}$  aumentan, el sistema se mueve hacia la zona de trabajo con defecto de energía, ya que estamos disminuyendo la cantidad de  $\text{CH}_4$  y/o  $\text{H}_2$  en la corriente PSA-offgas, y por tanto disminuyendo la energía contenida en la corriente que sale de la unidad PSA y que se alimenta al RR en el sistema CLC. En condiciones de defecto de energía es imposible alcanzar la temperatura requerida fuera de los tubos de reformado,  $900^\circ\text{C}$ , uno de los requisitos iniciales, y debería suministrarse cierta cantidad de calor al RO.

Las condiciones de defecto de energía se encuentran por encima de los puntos autotérmicos y definirían la zona de trabajo donde sería necesario un aporte de energía

externa ( $Q_{ext} > 0$ ). En caso de que se diera esta circunstancia, una parte del metano inicial alimentado al reformador podría desviarse y alimentarse directamente al RR del sistema CLC para aumentar la energía de la corriente que sale de la unidad PSA, cuya combustión se usa para suministrar energía a los tubos del reformador, evitando de esta forma usar un suministro de energía externo. En la figura 2.30 se muestra el porcentaje de  $CH_4$  desviado directamente al RR del sistema CLC para trabajar en condiciones autotérmicas, en función de  $\eta_{PSA}$  y  $X_{CH_4}$ . Como puede verse, al aumentar  $X_{CH_4}$  y/o  $\eta_{PSA}$  hay una menor cantidad de  $CH_4$  y/o  $H_2$  en la corriente PSA-offgas, por tanto habrá que desviar y alimentar directamente al reactor de reducción un mayor porcentaje de  $CH_4$  junto con la corriente PSA-offgas, con el fin de incrementar la energía contenida en dicha corriente.

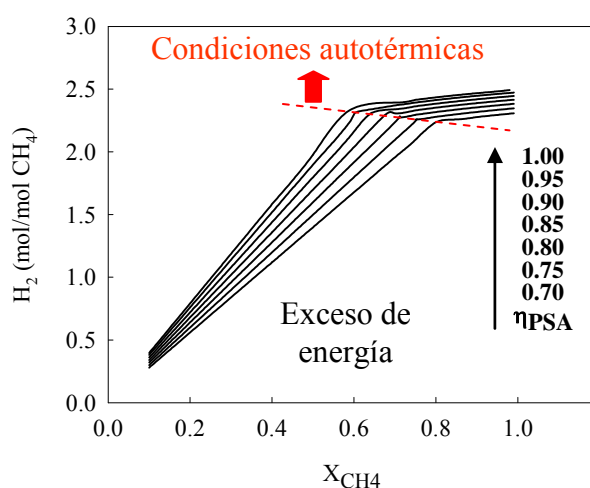


**Figura 2.30.** Efecto de  $X_{CH_4}$  en el porcentaje de  $CH_4$  desviado directamente al reactor de reducción, necesario para operar en condiciones autotérmicas, a diferentes valores  $\eta_{PSA}$ . Sistema  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ .  $\Delta X_S = 0.5$ .  $Fe_2O_3 = 20\%$ . Tubos SR dentro del reactor de reducción.

Para calcular el flujo de hidrógeno obtenido en la corriente concentrada procedente de la unidad PSA se realizó un balance másico al proceso SR-CLC global. La figura 2.31 presenta el efecto de  $X_{CH_4}$  y  $\eta_{PSA}$  sobre la producción de  $H_2$  por mol de metano total,  $CH_4(T)$ , alimentado, es decir, la suma del flujo de metano alimentado al sistema SR y el desviado hacia el RR, en el sistema CLC. Obviamente al aumentar cualquiera de las dos variables, tanto la conversión de metano en el reformado ( $X_{CH_4}$ ) como la eficacia de separación de  $H_2$  en la unidad PSA ( $\eta_{PSA}$ ), la producción de  $H_2$  aumenta. Se identifican claramente dos regiones. Cuando hay un exceso de energía en el sistema, es decir, a

bajos valores de  $X_{CH_4}$  y  $\eta_{PSA}$ , existe un relevante incremento de la producción de  $H_2$  cuando  $X_{CH_4}$  aumenta. Sin embargo, en condiciones autotérmicas, es decir, desviando una cierta cantidad de metano directamente a RR, las curvas tienen una muy ligera inclinación hacia arriba.

Desviar parte del metano implica disminuir la cantidad de metano alimentada a los tubos de reformado. En consecuencia, el flujo de agua requerido alimentado al reformador será menor a su vez, ya que la relación  $H_2O/CH_4$  que se alimenta al reformador ha de ser constante e igual a 4. Debido a esto, tienen lugar menos pérdidas de energía por condensación del vapor de agua ( $Q_{ext_2}$  en figura 2.28 a) y se produce más hidrógeno. De ahí que en condiciones autotérmicas la producción de  $H_2$  aumente ligeramente con  $X_{CH_4}$ .



**Figura 2.31.** Efecto de  $X_{CH_4}$  sobre la producción de  $H_2$  por mol de  $CH_4$  total alimentado al sistema SR-CLC a diferentes valores de  $\eta_{PSA}$ . Sistema  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ .  $\Delta X_S=0.5$ .  $Fe_2O_3 = 20\%$ . Tubos SR dentro de reactor de reducción.

Como se comentó anteriormente cuando se usa  $Al_2O_3$  como soporte en un transportador de oxígeno sintético de hierro, la reducción de  $Fe_2O_3$  puede pararse en la forma  $FeO \cdot Al_2O_3$ . Este factor cambia la termodinámica del proceso. En este caso el estudio del proceso SR-CLC se realizó de la misma forma que cuando se supuso la reducción del  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$ , es decir, analizando el efecto de la conversión de  $CH_4$  en el reformado y la eficacia de separación de la unidad PSA sobre el balance entálpico, el



porcentaje de  $\text{CH}_4$  a desviarse para trabajar en condiciones autotérmicas y la producción de  $\text{H}_2$  (figuras 2.29, 2.30 y 2.31 respectivamente). Se obtuvieron resultados similares a los alcanzados parando la reducción en la forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y no se muestran en la presente tesis por brevedad.

Como se comentó anteriormente, también es posible una localización de los tubos de reformado en el interior del reactor de oxidación. En ese caso la temperatura del reactor de oxidación quedaría fijada en  $900^\circ\text{C}$ . Los resultados concernientes al balance de calor global, el porcentaje de  $\text{CH}_4$  desviado al reactor de reducción para alcanzar condiciones autotérmicas y la producción de  $\text{H}_2$ , obtenidos para diferentes pares de valores  $X_{\text{CH}_4}$  -  $\eta_{\text{PSA}}$ , fueron similares a los resultados obtenidos situando los tubos en el reactor de reducción (figuras 2.29, 2.30, y 2.31).

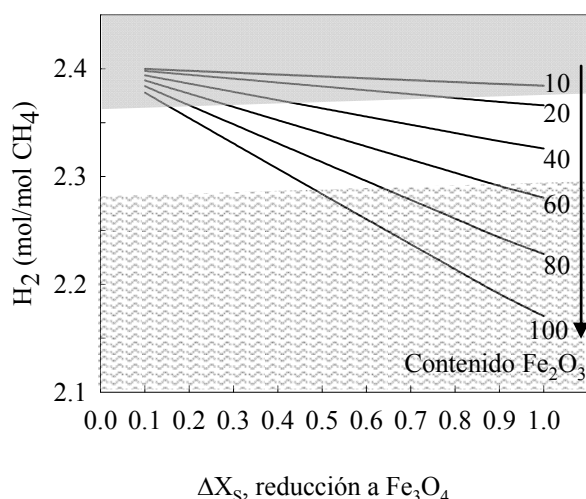
### 2.4.3. Análisis de factores que afectan al sistema CLC

Como se concluyó en el apartado anterior la producción de  $\text{H}_2$  aumenta cuando aumentan  $X_{\text{CH}_4}$  y  $\eta_{\text{PSA}}$ . Con respecto al sistema CLC, las condiciones autotérmicas pueden alcanzarse muy fácilmente. Sin embargo, existen variables propias del sistema CLC que pueden afectar a la producción de  $\text{H}_2$ , como la conversión del sólido usado como transportador de oxígeno ( $\Delta X_S$ ) o el contenido de metal en el mismo. Por tanto, se llevaron a cabo balances másicos y entálpicos fijando la conversión de metano en el reformador y la eficacia de separación de  $\text{H}_2$  en la unidad PSA en unos valores típicos de  $X_{\text{CH}_4} = 80\%$  y  $\eta_{\text{PSA}} = 90\%$  [44]. En todos los casos se supusieron condiciones autotérmicas, es decir, desviando la cantidad requerida de  $\text{CH}_4$  al reactor de reducción en caso de ser necesario.

#### 2.4.3.1. Efecto de la conversión ( $\Delta X_S$ ) y contenido en $\text{Fe}_2\text{O}_3$ del TO

Inicialmente el análisis se realizó con los tubos de reformado situados en el reactor de reducción usando un transportador de oxígeno de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con reducción a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La figura 2.32 muestra el efecto de la conversión del sólido sobre la producción de  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$  alimentado a diferentes contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el transportador. Como puede verse, una disminución de  $\Delta X_S$  y/o del contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  implica un aumento

del  $H_2$  producido. Al disminuir cualquiera de las dos variables,  $\Delta X_S$  y/o contenido de  $Fe_2O_3$ , se requieren mayores caudales de circulación, ya que la capacidad de transporte del sólido y el oxígeno transferido por el mismo son menores. Debido a esto, la diferencia de temperatura entre ambos reactores disminuye, es decir, son necesarias diferencias de temperatura menores entre los reactores para cumplir con el balance energético y que la temperatura en el RR fuera de los tubos de reformado sea  $900^\circ C$ . Consecuentemente, el calor extraído de los gases del reactor de oxidación,  $Q_{ext_7}$  en la figura 2.28 a), será menor. Como la suma de todas las entradas y salidas de energía térmica y química al sistema debe ser  $1 MW_t$ , una menor cantidad de calor extraído del reactor de oxidación implica una mayor cantidad de energía química extraída en forma de  $H_2$ , es decir, la cantidad de hidrógeno producido aumenta.



**Figura 2.32.** Efecto de la conversión del TO sobre la producción de  $H_2$  por mol de  $CH_4$  alimentado al sistema SR-CLC a diferentes contenidos de  $Fe_2O_3$  en el TO, en condiciones autotérmicas. Sistema  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ .  $X_{CH_4} = 80\%$ ,  $\eta_{PSA} = 90\%$ . Tubos de reformado dentro de reactor de reducción. Condiciones no permitidas debido a  $\dot{m}_{TO} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}_t^{-1}$ : [zona gris]. Condiciones no permitidas debido a  $\Delta T > 200^\circ C$ , i.e.  $T_{RO} > 1100^\circ C$ : [zona hachurada].

En un sistema CLC la circulación de sólidos se determina a partir de la velocidad del gas en el reactor de oxidación, el cual se diseña usualmente como un reactor de lecho fluidizado circulante [43]. En la bibliografía se ha propuesto un valor de  $\dot{m}_{TO} = 16 \text{ kg s}^{-1}$  por  $MW_t$  de combustible convertido a  $CO_2$  y  $H_2O$  [62]. En un sistema SR-CLC no todo el  $CH_4$  se convierte a  $CO_2$  y  $H_2O$ . La fracción de  $CH_4$  quemada a  $CO_2$  y  $H_2O$  depende de la producción de  $H_2$ :

$$F_{CH_4,conv} = F_{CH_4,T} \left( 1 - \frac{F_{H_2,sal}}{4} \right) \quad (E2.26)$$

Así por tanto, el máximo caudal de circulación de sólidos por MW<sub>t</sub> de CH<sub>4</sub> permitido se puede calcular en función de la producción de H<sub>2</sub> como:

$$\dot{m}_{TO,max} = 16 \left( \frac{kg}{s \text{ MW}_{CLC}} \right) \times \frac{F_{CH_4,conv}}{F_{CH_4,T}} = 16 \times \left( 1 - \frac{F_{H_2,sal}}{4} \right) \quad (E2.27)$$

Como primera aproximación, se supuso una producción de hidrógeno máxima de 2.4 mol H<sub>2</sub> por mol CH<sub>4</sub> en todos los casos. Esta condición supone un valor límite del caudal de circulación de sólidos de  $\dot{m}_{TO,max} = 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}_t^{-1}$ . Caudales de circulación por encima de este valor no se consideran y la zona que los contiene está sombreada (■) en la figura 2.32. Bajas conversiones del TO y/o bajos contenidos en metal llevan a operar en estas condiciones no permitidas.

Si se considera el sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtiene un área menor de condiciones no permitidas que cuando se trabaja con el sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> debido a que la capacidad de transporte de O<sub>2</sub> resultante, parando la reducción en FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es tres veces mayor, y por tanto, tres veces menor el caudal de sólidos requerido. Si se requieren mayores caudales de circulación de sólidos, se debería aumentar la velocidad de circulación del gas en el reactor de oxidación, lo que implicaría a su vez un aumento del parámetro λ. Este hecho conllevaría una pérdida en eficiencia energética del proceso. Condiciones no permitidas debido a circulaciones de sólidos mayores de  $6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}_t^{-1}$  están también marcadas en las figuras 2.33 y 2.34 (■).

La temperatura de los reactores del sistema CLC también presenta limitaciones. Se han dado buenos comportamientos de transportadores de hierro por encima de 1000°C [104, 105]. En este trabajo se supuso una temperatura máxima en el reactor de oxidación de 1100°C. La restricción en la temperatura del reactor de oxidación supone una diferencia de temperatura entre RO y RR máxima de 200°C. Este límite se muestra también en la figura 2.32 (▨). Por tanto, omitiendo aquellos resultados que se encuentran fuera

de la zona restringida, si la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  va a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se obtiene una producción máxima de hidrógeno de 2.37 mol de  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$ , con un contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del 20% y una conversión del sólido,  $\Delta X_S$  de 0.8.

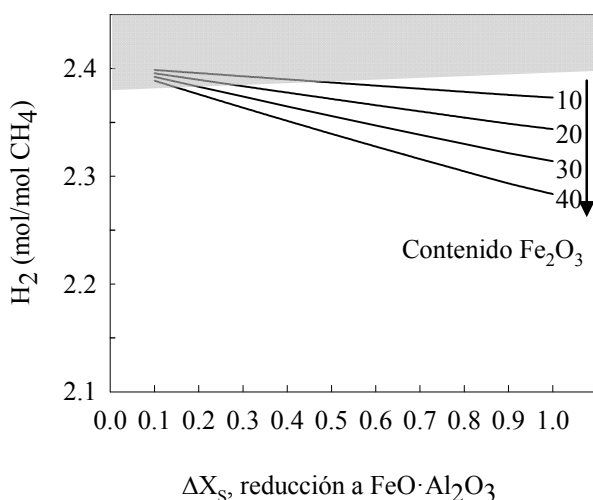
#### *2.4.3.2. Efecto del soporte*

Como se comentó en el apartado 1.3.1.1. de la introducción, usando TOs basados en Fe sólo la transformación de hematita a magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es válida para un proceso CLC. Reducciones mayores a wustita ( $\text{FeO}$ ) o hierro metálico ( $\text{Fe}$ ) provocarían una disminución en la pureza del  $\text{CO}_2$  obtenido en el reactor de reducción según la termodinámica del proceso, así como problemas de aglomeración. Cuando se usa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte en un TO basado en Fe, la secuencia de reducción del metal es:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fe. Parando la reducción en la forma  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , se tiene una capacidad de transporte similar al sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ , y el transportador puede convertir termodinámicamente el  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  completamente.

La figura 2.33 muestra el efecto de de la conversión del sólido sobre la producción de  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$  alimentado a diferentes contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el transportador, suponiendo reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Como puede verse, se obtuvo la misma tendencia que la obtenida con el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Teniendo en cuenta la restricción de caudal de sólidos vista en el apartado anterior se obtiene un máximo de 2.39 mol  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$ , con un 10% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y un valor de  $\Delta X_S = 0.5$ .

Comparando las figuras 2.32 y 2.33 se observa que se produce menos hidrógeno parando la reducción en la forma  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  que la obtenida parando la reducción en la forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , usando el mismo contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a igual conversión del sólido,  $\Delta X_S$ . Trabajando con el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  se requiere una circulación de sólidos tres veces menor que trabajando con el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , debido a la tres veces mayor capacidad de transporte de oxígeno que posee el sólido para este sistema. Como consecuencia, la diferencia de temperaturas entre reactores es mayor, el calor extraído del reactor de oxidación será mayor y, consecuentemente, se producirá una menor cantidad de hidrógeno con el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , a contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  similares. Como puede verse en este caso, el rango usado para estudiar el efecto del porcentaje de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es de 0-40%. Esto es debido a que, parando la reducción en la

forma  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , la cantidad estequiométrica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  requerida para formar completamente el compuesto  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  son 57 % y 43 %, respectivamente. Fracciones mayores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  provocarían que cierta cantidad de  $\text{FeO}$  no pudiera formar  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , porque el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se encontraría en defecto.



**Figura 2.33.** Efecto de la conversión del TO sobre la producción de  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$  alimentado al sistema SR-CLC a diferentes contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el TO, en condiciones auto térmicas. Sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .  $X_{\text{CH}_4} = 80\%$ ,  $\eta_{\text{PSA}} = 90\%$ . Tubos de reformado dentro de reactor de reducción. Condiciones no permitidas debido a  $\dot{m}_{\text{TO}} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}_t^{-1}$ : .

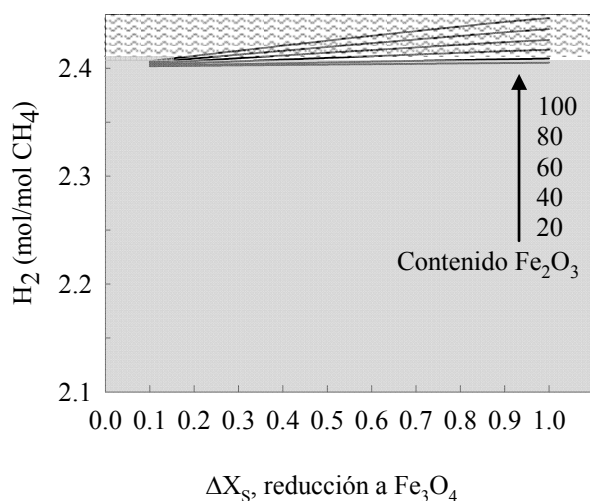
En resumen, realizando el reformado en el RR, con reducción del TO a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se pueden obtener 2.37 mol de  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$  alimentado, mientras que usando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte en el TO, parando la reducción del TO en la forma  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , se puede obtener 2.39 mol de  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$  alimentado, operando en condiciones autotérmicas. Estos valores corresponden a las distintas condiciones óptimas para cada caso.

#### 2.4.3.3. Efecto de la posición de los tubos de reformado

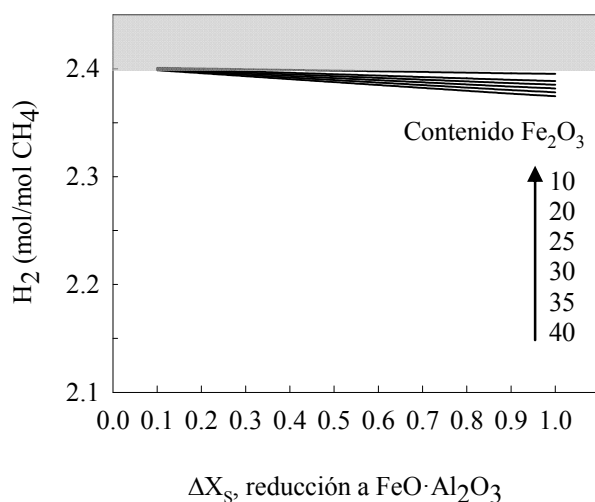
Un análisis similar se realizó cuando se introducen los tubos de reformado en el AR del sistema CLC, usando un transportador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con reducción a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La figura 2.34 muestra el efecto de la conversión del transportador,  $\Delta X_S$ , sobre la producción de  $\text{H}_2$  por mol de  $\text{CH}_4$  alimentado, con los tubos de reformado colocados en el reactor de oxidación a diferentes contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , parando la reducción del transportador en la

forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Un incremento en el valor de  $\Delta X_S$  y/o del contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hace que se requiera un menor caudal de circulación de sólidos y por tanto una mayor diferencia de temperaturas entre reactor de oxidación y reactor de reducción. Al ser las reacciones que tienen lugar en el reactor de reducción predominantemente endotérmicas, y al estar dispuestos los tubos de reformado en el reactor de oxidación (lo cual conlleva que la temperatura en dicho reactor se encuentre fijada en  $900^\circ\text{C}$ ) el aumento de la diferencia de temperaturas sólo puede ocurrir mediante una disminución de la temperatura del reactor de reducción. Por tanto, el calor extraído de los gases que salen de dicho reactor es menor (corriente  $Q_{ext_s}$  en figura 2.28 b) y la entalpía química del hidrógeno producido ha de ser mayor, es decir, la cantidad de hidrógeno producida será mayor.

Como se vió en el apartado 2.2.5, por debajo de  $880^\circ\text{C}$ , un transportador de hierro sintético no puede convertir completamente el combustible a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo menos a valores de  $\phi$  bajos. Se establece, por tanto, en este estudio, un nuevo límite para la diferencia de temperatura entre reactores de únicamente  $20^\circ\text{C}$  en esta situación. Considerando también el límite establecido para la circulación de sólidos, las condiciones de operación autotérmicas permitidas para el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  son muy restrictivas. Aun así, puede obtenerse un valor máximo de  $2.41 \text{ mol H}_2$  por  $\text{mol CH}_4$  con un 20% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el transportador y una conversión del sólido  $\Delta X_S = 1$ . Esta condición es difícil de conseguir en la práctica, ya que habría que trabajar en condiciones estequiométricas de  $\text{TO}/\text{CH}_4$ . Si se aumentara el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se obtendría una temperatura del RR por debajo de  $880^\circ\text{C}$  y podría no convertirse completamente el combustible. Por tanto, si se quiere operar con los tubos introducidos en el RO habrá que usar TO más reactivos, para poder operar en el RR a temperaturas inferiores a  $880^\circ\text{C}$ . La limitación de la temperatura podría obviarse, por tanto, incrementando la reactividad del sólido y/o aumentando el inventario de sólidos en el reactor de reducción.



**Figura 2.34.** Efecto de la conversión del TO sobre la producción de  $H_2$  por mol de  $CH_4$  alimentado al sistema SR-CLC a diferentes contenidos de  $Fe_2O_3$  en el TO, en condiciones autotérmicas. Sistema  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ .  $X_{CH_4} = 80\%$ ,  $\eta_{PSA} = 90\%$ . Tubos de reformado dentro de reactor de oxidación. Condiciones no permitidas debido a  $\dot{m}_{TO} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}_t^{-1}$ : . Condiciones no permitidas debido a  $T_{RR} < 880^\circ\text{C}$ : .



**Figura 2.35** Efecto de la conversión del TO sobre la producción de  $H_2$  por mol de  $CH_4$  alimentado al sistema SR-CLC a diferentes contenidos de  $Fe_2O_3$  en el TO, en condiciones autotérmicas. Sistema  $Fe_2O_3/FeO \cdot Al_2O_3$ .  $X_{CH_4} = 80\%$ ,  $\eta_{PSA} = 90\%$ . Tubos de reformado dentro de reactor de oxidación. Condiciones no permitidas debido a  $\dot{m}_{TO} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}_t^{-1}$ : .

Se observó una tendencia inversa operando con el sistema  $Fe_2O_3/FeO \cdot Al_2O_3$ , es decir, una disminución del  $H_2$  producido con un aumento del valor  $\Delta X_S$ , como puede verse en la figura 2.35. Un incremento en el valor de  $\Delta X_S$  y/o en el contenido de  $Fe_2O_3$  supone un aumento de la temperatura del reactor de reducción como consecuencia de un

incremento del carácter exotérmico de la reacción R2.13. Consecuentemente, el gas que sale del reactor de reducción está a mayor temperatura y por tanto, el calor extraído de esa corriente ( $Q_{ext5}$  en figura 2.28 b) será mayor, resultando en una menor producción de  $H_2$ . En esta ocasión las restricciones impuestas no afectaron a los resultados obtenidos.

#### 2.4.2. Discusión

A modo de resumen se muestran en la tabla 2.11 los resultados obtenidos para las diferentes posiciones de los tubos de reformado y estados de reducción del  $Fe_2O_3$  ( $Fe_3O_4$  o  $FeO \cdot Al_2O_3$ ) analizadas en esta tesis. Se muestran únicamente los resultados que cumplieran con las restricciones impuestas y maximizan la producción de  $H_2$ .

**Tabla 2.11.** Condiciones que maximizan la producción de  $H_2$  en la evaluación del sistema SR-CLC.

Caso	Tubos de reformado en reactor de reducción		Tubos de reformado en reactor de oxidación	
	$Fe_2O_3/Fe_3O_4$ A	$Fe_2O_3/FeO \cdot Al_2O_3$ B	$Fe_2O_3/Fe_3O_4$ C	$Fe_2O_3/FeO \cdot Al_2O_3$ D
<b>Propiedades del TO</b>				
$Fe_2O_3$ (%)	20	10	20	10
$\Delta X_S$ (%)	0.8	0.5	1	0.5
<b>Condiciones de operación</b>				
$\dot{m}_{TO}$ ( $kg\ s^{-1}\ MW_t^{-1}$ )	6.1	6.4	4.8	6.4
$\Delta T$ ( $^{\circ}C$ )	54	28	19	-8
$CH_4$ a RR (%)	17.5	17.0	16.2	16.6
<b>Producción de <math>H_2</math></b>				
$H_2$ (mol/mol $CH_4$ )	2.37	2.39	2.41	2.40
conversión a $H_2$ (%)	71.8	72.4	73.0	72.7

Como puede observarse, se obtienen valores de producción de  $H_2$  altos y muy similares en todos los casos. Sin embargo, la mejor configuración es aquella que tiene los tubos de reformado inmersos en el reactor de oxidación (casos C y D), ya que, mediante esta disposición, el calor necesario para que pueda llevarse a cabo el reformado lo produce el propio reactor de oxidación y no es necesario transportar dicho calor a través de los sólidos en circulación del sistema CLC, como en el caso de que los tubos de reformado se encuentren dentro del reactor de reducción.

Además, con los tubos dispuestos en el reactor de oxidación hay que desviar menos  $CH_4$  al reactor de reducción, aunque las diferencias son mínimas entre unos casos y otros.



Sin embargo, el reactor de oxidación es un reactor de lecho fluidizado circulante, por tanto podrían generarse problemas de erosión en los tubos de reformado. Esta erosión podría disminuir situando los tubos de reformado en un intercambiador distinto al reactor de oxidación, desviando parte de los sólidos calientes procedentes del reactor de oxidación a dicho intercambiador y otra parte al reactor de reducción.

La “conversión a  $H_2$ ” está definida como la energía química presente en el  $H_2$  producido comparada con la energía química presente en el  $CH_4$  total alimentado al sistema. Se define “energía química” como la energía térmica liberada cuando todo el combustible se quema con aire para dar  $CO_2$  y  $H_2O$ . Una conversión a  $H_2$  del 100% corresponde a 3.3 moles de  $H_2$  por mol de  $CH_4$ , en condiciones autotérmicas.

La mayor conversión a  $H_2$  obtenida en este trabajo fue de 74.2%, obtenida con un contenido en  $Fe_2O_3$  del 100%, una conversión del sólido  $\Delta X_s=1$ , tubos de reformado en el reactor de oxidación y con reducción a  $Fe_3O_4$ . Sin embargo, para alcanzar esta conversión del  $H_2$  era necesaria una diferencia de temperatura entre reactores de 115°C, es decir, una temperatura del reactor de reducción de 785°C. Estos resultados quedan invalidados, por tanto, al fijar una temperatura mínima del reactor de reducción de 880°C, con el fin de asegurar una combustión completa del  $CH_4$  en el RR [106], y por tanto no se han mostrado en la tabla 2.11.

En resumen, considerando únicamente los casos viables, la máxima producción de  $H_2$  se produce con los tubos de reformado en el reactor de oxidación, reducción a  $Fe_3O_4$ , un contenido en  $Fe_2O_3$  del sólido del 20% y una conversión  $\Delta X_s = 1$ , como puede verse en la tabla 2.11 (caso C). La conversión a  $H_2$  es en este caso de 73.0%, con un 100% de captura de  $CO_2$ .

Sin embargo, atendiendo a los resultados obtenidos experimentalmente en la planta en continuo CLC de 500  $W_t$ , la producción de  $H_2$  obtenida trabajando con el sistema  $Fe_2O_3/FeO \cdot Al_2O_3$ , con tubos de reformado inmersos en reactor de oxidación (caso D), sería la más realista, ya que como puede observarse la conversión del sólido requerida en estas condiciones es de  $\Delta X_s = 0.5$ , lo que equivale a trabajar con un valor de  $\phi = 2$ . Como pudo verse en los experimentos realizados con el TO de Fe sintético, Fe15-WM, en la planta en continuo, las eficacias de combustión a 880°C y  $\phi = 2$  fueron cercanas al

100%, alimentando PSA-offgas. Además este TO contiene un 15% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , parecido al contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtenido en el caso D ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10\%$ ). La conversión a  $\text{H}_2$  es en este caso de 72.7%, con un 100% de captura de  $\text{CO}_2$ . Este valor es similar al obtenido hoy en día usando la tecnología SR con una etapa de separación MDEA [24], aunque con una captura de  $\text{CO}_2$  del 83%. Tecnologías más avanzadas como ATR-ITM pueden alcanzar un 74% de conversión a  $\text{H}_2$ , pero con capturas de  $\text{CO}_2$  del 90% [31].

Por tanto, la tecnología SR-CLC es una tecnología competitiva para la producción de  $\text{H}_2$  en el escenario de las restricciones en emisiones de  $\text{CO}_2$ .



## **CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES**



## **CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES**

En este tesis se desarrollaron, caracterizaron y evaluaron en una planta en continuo de CLC diferentes transportadores de oxígeno basados en Fe, tanto sintéticos como naturales de bajo coste, para su uso en un proceso SR-CLC con el fin de obtener H<sub>2</sub> con captura de CO<sub>2</sub> a bajo coste. A su vez, también se llevó a cabo la optimización energética del proceso SR-CLC, con el fin de maximizar la producción de H<sub>2</sub>, usando TOs de hierro.

### **TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO SINTÉTICOS BIMETÁLICOS BASADOS EN FE**

En este trabajo se han desarrollado diferentes transportadores bimetálicos Fe-Ni para su uso en un sistema SR-CLC, obtenidos por impregnación húmeda incipiente sobre un soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los transportadores se caracterizaron textural y estructuralmente mediante diversas técnicas; posteriormente se realizó un estudio de su reactividad con distintos gases combustibles en TGA; se obtuvo la distribución de productos en el proceso de combustión y se evaluó su comportamiento respecto a la aglomeración y tendencia a la deposición de carbono en un reactor de lecho fluidizado discontinuo. Tras estos estudios, se llevó a cabo la selección de aquel TO bimetálico que presentaba mejores resultados (TO con un 15% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un 2% en peso de Ni); finalmente se analizó su comportamiento durante combustión en una planta CLC en continuo de 500 W<sub>t</sub>, usando como combustibles un corriente residual de una unidad PSA (con una composición de un 12 % de CH<sub>4</sub>, 18 % de CO, 25 % de H<sub>2</sub> y 45 % de CO<sub>2</sub>) y CH<sub>4</sub>. El efecto de la adición de níquel se estudió comparando los resultados obtenidos con los obtenidos con un TO de hierro sin mezclar, obtenido por impregnación húmeda incipiente sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El efecto del tipo de adición de níquel se estudió usando un TO bimetálico mezclado físicamente, con Fe y Ni soportados sobre distintos soportes, con las mismas proporciones en peso de Fe y Ni que el TO químicamente mezclado. Se evaluó así mismo también el efecto de las principales variables de operación (temperatura, flujo de gas combustible, caudal de circulación, relación TO/combustible, etc.) sobre la distribución de productos y la eficacia de combustión en la planta en continuo de 500 W<sub>t</sub>.

Las principales conclusiones que se obtuvieron fueron las siguientes:

- ✓ El TO de hierro sin mezclar es altamente reactivo a altas temperaturas (880°C) tanto cuando se alimentaba  $\text{CH}_4$  como cuando se alimentaba PSA-offgas como combustible. La adición de níquel, tanto química como física, al transportador sintético de hierro no se traduce en una mejora en la eficacia de combustión a altas temperaturas. El motivo es la alta reactividad que posee el transportador de hierro a alta temperatura, necesitando un inventario de sólidos en el reactor de reducción para quemar completamente el combustible, ya sea  $\text{CH}_4$  o PSA-offgas, más bajo que los TO bimetálicos. Es necesaria una relación TO/combustible mayor de 1.5 y un inventario de sólidos de 500 kg/MW<sub>t</sub> para quemar completamente una corriente PSA-offgas en la planta en continuo, a 880°C con este TO.
- ✓ Se obtuvo una mejora en la eficacia de combustión trabajando con el TO físicamente mezclado, con un 2% en peso de NiO, con respecto a los resultados obtenidos con el TO de Fe sin mezclar usando  $\text{CH}_4$  como combustible a baja temperatura (830°C), debido al efecto catalítico del Ni sobre el  $\text{CH}_4$ . Así mismo, el menor inventario necesario para obtener combustión completa se alcanzó con el transportador mixto físicamente mezclado en estas condiciones.
- ✓ No se obtuvieron mejoras en la eficacia de combustión con el TO bimetálico Fe-Ni químicamente mezclado en ningún caso, debido a la formación de compuestos mixtos Fe-Ni, los cuales impiden la reducción de NiO a Ni, e impidiendo, por tanto, que éste pueda catalizar la descomposición del  $\text{CH}_4$ .

**Los resultados obtenidos muestran que el TO de hierro, obtenido por impregnación húmeda incipiente sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es un transportador adecuado para usarse en un sistema SR-CLC. El inventario de sólidos requerido por este TO para quemar completamente una corriente PSA-offgas o  $\text{CH}_4$  en la planta en continuo, a 880°C, es mucho menor que los obtenidos en la literatura hasta la fecha para transportadores de hierro.**

## **TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO NATURALES BASADOS EN FE**

Debido a los buenos resultados obtenidos con el TO sintético de hierro sobre alumina, se analizaron también TOs de hierro naturales con el fin de minimizar costes. Para ello se trabajó con un residuo procedente del proceso de obtención de alúmina y con un mineral natural de hematita. Los TOs fueron caracterizados textural y estructuralmente. Su reactividad se evaluó en TGA y su comportamiento en una planta en continuo CLC de 500 W<sub>t</sub> para la combustión de CH<sub>4</sub>, gas de síntesis y PSA-offgas. Las principales conclusiones que se obtuvieron fueron las siguientes:

- ✓ Los transportadores naturales mostraron eficacias de casi el 100% alimentando gas de síntesis como combustible (constituido únicamente por CO e H<sub>2</sub>) y eficacias menores con aquellos combustibles que contienen metano, debido a la mayor reactividad con CO e H<sub>2</sub> que con CH<sub>4</sub>.
- ✓ El incremento del inventario de sólidos produce un significativo aumento en la eficacia de combustión del residuo, debido al mayor tiempo de residencia del gas en el RR. Serían necesarios inventarios de sólidos mayores de 1600 kg/MW<sub>t</sub> para convertir completamente una corriente pura de PSA-offgas a 880°C con el residuo. Con el mineral serían necesarios inventarios todavía mayores para obtener combustión completa de una corriente PSA-offgas, ya que la reactividad de este material con el metano era menor.
- ✓ La adición de Ni no produjo una mejora de eficacia de combustión usando CH<sub>4</sub> como combustible ya que el NiO comienza a ser reducido a Ni<sup>0</sup> sólo cuando la forma Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comienza a ser reducida a FeO. Este hecho es debido a que termodinámicamente el sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> convierte el combustible a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, se genera muy poco H<sub>2</sub> que pueda reducir el NiO a Ni<sup>0</sup>, evitando de esta forma que éste último pueda actuar y realizar la descomposición catalítica de CH<sub>4</sub>.

**Como conclusión principal de esta parte puede decirse que los TO naturales, el residuo y el mineral, son adecuados para quemar gas de síntesis. Se necesitaría un**



**inventario de sólidos en el RR de 1600 kg/MW<sub>t</sub> para convertir completamente una corriente pura de PSA-offgas a 880°C usando el residuo como TO.**

### **OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO SR-CLC**

Por último se realizó un análisis de las condiciones óptimas de funcionamiento del proceso SR-CLC con el fin de maximizar la producción de H<sub>2</sub>, trabajando con un TO de hierro. Para ello se realizaron balances de masa y energía al sistema SR-CLC. En primer lugar se realizó un estudio variando dos parámetros externos al sistema CLC, como la conversión de CH<sub>4</sub> en el proceso de reformado y la eficacia de la unidad de separación PSA y se observó el efecto de estas variables sobre el balance de energía global, el porcentaje de CH<sub>4</sub> a alimentar al sistema CLC y la producción de H<sub>2</sub> por mol de CH<sub>4</sub> alimentado. Una vez determinadas las condiciones de operación autotérmicas, se procedió al estudio del efecto de dos variables internas del proceso CLC, como son la conversión del TO y el contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el TO sobre la producción de H<sub>2</sub> por mol de CH<sub>4</sub> alimentado. Además, se estudió el efecto de utilizar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte, que permite la formación del compuesto FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como producto en la reducción del TO. Finalmente se estudió también la influencia de colocar los tubos de reformado en el reactor de reducción o situarlos en el reactor de oxidación.

**Los resultados obtenidos en este estudio muestran que mediante el sistema SR-CLC puede obtenerse una producción de H<sub>2</sub> máxima de 2.41 mol H<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub>, con los tubos de reformado dentro del RO y con un TO de Fe, con reducción a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sin embargo, atendiendo a los resultados experimentales obtenidos en esta tesis la opción más realista sería ubicando los tubos de reformado en el RO y reducción del TO a FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniendo 2.40 mol H<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub>. Esta producción de H<sub>2</sub> corresponde a una conversión de CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> del 72.7 %, similar a otras tecnologías de producción de H<sub>2</sub>, pero con una separación de CO<sub>2</sub> inherente al proceso, y por tanto, con menores costes y penalización energética.**

## **NOMENCLATURA**



## NOMENCLATURA

### Abreviaturas

ASU	unidad de separación de aire
ATR	<i>auto-thermal reforming</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CAC	captura y almacenamiento del CO <sub>2</sub>
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
CLC	<i>chemical-looping combustion</i>
CLRa	<i>auto-thermal chemical looping reforming</i>
CM	<i>chemically mixed</i>
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
FTIR	espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier
GEI	gases de efecto invernadero
GLP	gases licuados del petróleo
HT-WGS	<i>high temperature water gas shift</i>
ICB	instituto de carboquímica
IEA	Agencia Internacional de la Energía
ITM	membrana de transferencia de iones
LFD	Lecho fluidizado discontinuo
LT-WGS	<i>low temperature water gas shift</i>
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MR	<i>membrane reforming</i>
NDIR	analizador de infrarrojo no dispersivo
PM	<i>physically mixed</i>
POX	<i>partial oxidation</i>
PSA	<i>pressure swing adsorption</i>
RO	reactor de oxidación
RR	reactor de reducción
SR	<i>steam reforming</i>

SR-CLC	<i>steam reforming</i> integrado con un sistema <i>chemical-looping combustion</i>
TGA	termobalanza - Análisis termogravimétrico
TO	transportador sólido de oxígeno
WGS	<i>water gas shift</i>
XRD	difracción de rayos X

## Nomenclatura

$A$	velocidad de atrición, % h <sup>-1</sup>
$b$	coeficiente estequiométrico del combustible empleado
$C_{p,i}$	capacidad calorífica del compuesto $i$ , kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$F_i$	flujo molar del compuesto $i$ , mol s <sup>-1</sup>
$F_{i\text{ sal PSA}}$	flujo molar del compuesto $i$ a la entrada de la unidad PSA, mol s <sup>-1</sup>
$F_{i\text{ sal PSA}}$	flujo molar del compuesto $i$ a la salida de la unidad PSA, mol s <sup>-1</sup>
$F_{O_2,ent RO}$	flujo molar de O <sub>2</sub> a la entrada del RO, mol s <sup>-1</sup>
$F_{O_2,sal RO}$	flujo molar de O <sub>2</sub> a la salida del RO, mol s <sup>-1</sup>
$F_{sal,RR}$	flujo molar total de gases a la salida del RR, mol s <sup>-1</sup>
$F_{ent,RR}$	flujo molar total de gases a la entrada del RR, mol s <sup>-1</sup>
$F_{Comb}$	flujo molar de combustible, mol s <sup>-1</sup>
$F_{CH_4,ent SR}$	flujo molar de CH <sub>4</sub> a la entrada de los tubos de reformado, mol s <sup>-1</sup>
$F_{CH_4,sal SR}$	flujo molar de CH <sub>4</sub> a la salida de los tubos de reformado, mol s <sup>-1</sup>
$F_{CH_4,T}$	flujo molar de CH <sub>4</sub> total alimentado al sistema SR-CLC, mol s <sup>-1</sup>
$F_{CH_4,desv CLC}$	flujo molar de CH <sub>4</sub> desviado al sistema CLC, mol s <sup>-1</sup>
$F_{H_2,sal}$	flujo molar de H <sub>2</sub> a la salida del sistema SR-CLC, mol s <sup>-1</sup>
$F_{sal}$	flujo molar total de salida, mol s <sup>-1</sup>
$F_{ent}$	flujo molar total de entrada, mol s <sup>-1</sup>
$F_{reac}$	flujo molar de reactantes, mol s <sup>-1</sup>
$F_{prod}$	flujo molar de productos, mol s <sup>-1</sup>

$F_{CH_4,conv}$	flujo molar de CH <sub>4</sub> convertido en el reformado, mol s <sup>-1</sup>
$h_i$	entalpía del componente $i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$h_i^0$	entalpía estándar del componente $i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$h_{reac,i}$	entalpía del reactante $i$ , kJ mol <sup>-1</sup>
$h_{prod,i}$	entalpía del producto $i$ , kJ mol <sup>-1</sup>
$H_{prod}$	flujo entálpico de productos (sólidos y gases), kJ s <sup>-1</sup>
$H_{reac}$	flujo entálpico de reactantes (sólidos y gases), kJ s <sup>-1</sup>
$K_{WGS}$	constante de equilibrio de la reacción WGS
$m$	masa, kg
$m_f$	masa de partículas de TO elutriadas <40 μm durante un Δt, kg
$m_T$	masa total de partículas de TO en el sistema CLC, kg
$M_i$	masa molecular del compuesto $i$ , kg mol <sup>-1</sup>
$M_{TO}$	masa molecular del TO, kg mol <sup>-1</sup>
$m_{ox}$	masa del transportador de oxígeno oxidado, kg
$m_{red}$	masa del transportador de oxígeno reducido, kg
$m_{RR}^*$	cantidad de TO en reactor de reducción por MW <sub>t</sub> de combustible alimentado, kg MW <sub>t</sub> <sup>-1</sup>
$\dot{m}_{TO}$	caudal de circulación de sólidos, kg s <sup>-1</sup>
$\dot{m}_{TO,max}$	máximo caudal de circulación de sólidos permitido, kg s <sup>-1</sup> MW <sub>t</sub> <sup>-1</sup>
$n_0$	moles de oxígeno que puede aportar el TO totalmente oxidado, mol
$P_{i,sal}$	presión parcial del gas $i$ a la salida del reactor, Pa
$P_{i,ent}$	presión parcial del gas $i$ a la entrada del reactor, Pa
$P_T$	presión total, Pa
$Q_i$	flujo de calor extraído o introducido en el punto $i$ del sistema SR-CLC, kJ s <sup>-1</sup>
$Q_{ext_i}$	incremento de entalpía extraído del punto $i$ , kJ s <sup>-1</sup>
$Q_{in_i}$	incremento de entalpía introducido en el punto $i$ , kJ s <sup>-1</sup>
$Q_s$	flujo molar de gas a la salida del reactor, mol s <sup>-1</sup>

$R_O$	capacidad de transporte del óxido metálico
$R_{O,TO}$	capacidad de transporte de oxígeno del TO
$R_{TO}$	capacidad de transporte de oxígeno del transportador de oxígeno
$t$	tiempo, s
$t_0$	tiempo inicial, s
$t_{red}$	tiempo de reducción, s
$t_{ox}$	tiempo de oxidación, s
$T$	temperatura, K
$T_0$	temperatura estándar, K
$T_{RR}$	temperatura en el reactor de reducción, K
$T_{sal}$	temperatura de salida, K
$T_{ent}$	temperatura de entrada, K
$X$	conversión del TO
$X_r$	Conversión del TO en la reducción
$X_o$	Conversión del TO en la oxidación
$x_i$	fracción molar del gas i
$X_{CH_4}$	Conversión de metano en los tubos de reformado
$x_{ME}$	porcentaje de óxido metálico en el TO
$w_1$	peso de lecho 1 en RR = 0.3 kg
$w_2$	peso de lecho 2 en RR = 0.6 kg
$W_{muestra}$	peso muestra
$W_{H_2O_{dest}}$	peso agua destilada

## Símbolos

$\Delta H_i$	variación de entalpía del componente i, kJ s <sup>-1</sup>
$\Delta H_r^o$	entalpía estándar de reacción, kJ s <sup>-1</sup>
$\Delta T$	diferencia de temperatura entre el reactor de oxidación y el reactor de reducción, K
$\Delta X_s$	conversión del sólido
$\Delta t$	incremento de tiempo, s

$\lambda$	exceso de aire
$\eta_{PSA}$	eficacia de separación de H <sub>2</sub> en la unidad PSA
$\eta_c$	eficacia de combustión
$\phi$	relación TO-combustible
$\varepsilon$	porosidad del lecho
$\rho_0$	densidad aparente





## **BIBLIOGRAFÍA**



## **BIBLIOGRAFIA**

1. International Energy Agency - IEA, *CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion-Highlights*, 2010.
2. Agencia Internacional de la Energía - IEA, *World energy outlook, 2009*, 2009.
3. 2008: Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo - PNUD, *Informe sobre desarrollo humano 2007-2008. La lucha contra el cambio climático.*, 2008.
4. N. Unidas *Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático*. 1998.
5. *XV Conferencia Internacional sobre el Cambio Climático. Copenhague, Dinamarca. 7-18 de diciembre de 2009*, 2009.
6. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, *Informe especial del IPCC. Escenarios de emisiones*, 2000.
7. ESRL. Earth System Research Laboratory January 2013.
8. IPCC, *Special report on carbon dioxide capture and storage*, Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2005.
9. Agencia Internacional de la Energía - IEA, *World energy outlook, 2010*, 2010.
10. Equipo de redacción principal: Pachauri, R.K. y Reisinger, A., *Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los grupos de trabajo I, II y III al cuarto informe de evaluación del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático*, Ginebra, Suiza, 2007.
11. EASAC (European Academies/Science Advisory Council), *Carbon capture and storage in Europe*, May 2013.
12. J. Hetland and R. Anantharaman *Carbon capture and storage (CCS) options for co-production of electricity and synthetic fuels from indigenous coal in an Indian context*. Energy for Sustainable Development, 2009, 13, 56-63.
13. A. Chadwick, R. Arts, O. Eiken, P. Williamson and G. Williams, *Geophysical monitoring of the CO<sub>2</sub> plume at Sleipner, North Sea: an outline review* en Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide, eds. S. Lombardi, L. K. Altunina and S. E. Beaubien, Springer, Netherlands, 2006,
14. IPCC, *Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los grupos de trabajo I, II y III al cuarto informe de evaluación del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático*, Ginebra, Suiza, 2007.
15. P. Goldberg, *CO<sub>2</sub> mineral sequestration studies: introduction, issues, and plans*, 2001.
16. Zero Emissions Platform, *The Costs of CO<sub>2</sub> Capture, Transport and Storage*, 20 Jul 2011.
17. O. Bolland, *Outlook for CO<sub>2</sub> capture technologies*, IARU International Scientific Congress on Climate Change. Session 17 - Carbon capture and storage: technology, economy, social attitudes, Bella Centre, Copenhagen, 2009.

18. A. F. Ghoniem *Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2011, 37, 15-51.
19. T. Abbasi and S. A. Abbasi *'Renewable' hydrogen: Prospects and challenges*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15, 3034-3040.
20. F. Ullmann, W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn and J. F. Rounsaville, *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH, 1995.
21. J. R. Rostrup-Nielsen *Production of synthesis gas*. Catalysis Today, 1993, 18, 305-324.
22. M. Sjardin, K. J. Damen and A. P. C. Faaij *Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector*. Energy, 2006, 31, 2523-2555.
23. M. D. R. Simbeck, *Hydrogen costs with CO<sub>2</sub> capture* en Greenhouse Gas Control Technologies 7, eds. E. S. Rubin, D. W. Keith, C. F. Gilboy, M. Wilson, T. Morris, J. Gale, D. W. K. C. F. G. M. W. T. M. J. G. K. Thambimuthu A2 - E.S. Rubin and K. Thambimuthu, Elsevier Science Ltd, Oxford, 2005, pp. 1059-1066.
24. K. Damen, M. van Troost, A. Faaij and W. Turkenburg *A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO<sub>2</sub> capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32, 215-246.
25. T. Mattisson and A. Lyngfelt, *Applications of chemical-looping combustion with capture of CO<sub>2</sub>*, Proc 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, Sweden, 2001.
26. M. Ishida, D. Zheng and T. Akehata *Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis*. Energy, 1987, 12, 147-154.
27. P. Chiesa, G. Lozza, A. Malandrino, M. Romano and V. Piccolo *Three-reactors chemical looping process for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33, 2233-2245.
28. K. S. Go, S. R. Son, S. D. Kim, K. S. Kang and C. S. Park *Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 1301-1309.
29. S. Y. Chen, Q. L. Shi, Z. P. Xue, X. Y. Sun and W. G. Xiang *Experimental investigation of chemical-looping hydrogen generation using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or TiO<sub>2</sub>-supported iron oxides in a batch fluidized bed*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36, 8915-8926.
30. K. S. Kang, C. H. Kim, K. K. Bae, W. C. Cho, S. H. Kim and C. S. Park *Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 12246-12254.
31. National Research Council, *The hydrogen economy. Opportunities, costs, barriers and R&D needs*, National Academic Press, Washington, 2004.
32. M. Ryden and A. Lyngfelt, *Hydrogen and power production with integrated carbon dioxide capture by chemical looping reforming*, 7<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Canada, 2004.
33. IEA GHG, *Decarbonisation of fossil fuels*, International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, 1996.

34. M. Ishida and H. G. Jin *A novel chemical-looping combustor without NO<sub>x</sub> formation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35, 2469-2472.
35. A. Lyngfelt and T. H. *Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor*. en Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations– Results from the CO<sub>2</sub> capture project, ed. B. S. Thomas DC, editors, Elsevier, Oxford, UK, 2005, vol. 1, ch. 36
36. C. Linderholm, A. Abad, T. Mattisson and A. Lyngfelt *160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen carrier*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2, 520-530.
37. C. Linderholm, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10-kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel*. Fuel, 2009, 88, 2083-2096.
38. M. Johansson, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Use of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles in a 10 kW chemical-looping combustor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45, 5911-5919.
39. J. Adanez, P. Gayan, J. Celaya, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano and A. Abad *Chemical looping combustion in a 10 kW(th) prototype using a CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier: Effect of operating conditions on methane combustion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45, 6075-6080.
40. L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, J. Celaya, J. M. Palacios and J. Adanez *Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier*. Fuel, 2007, 86, 1036-1045.
41. P. Kolbitsch, T. Proll, J. Bolhar-Nordenkamp and H. Hofbauer, *Operating experience with chemical looping combustion in a 120kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit* en Greenhouse Gas Control Technologies 9, eds. J. Gale, H. Herzog and J. Braitsch, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2009, vol. 1, pp. 1465-1472.
42. J. Bolhar-Nordenkamp, T. Proll, P. Kolbitsch and H. Hofbauer, *Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120kW unit* en Greenhouse Gas Control Technologies 9, eds. J. Gale, H. Herzog and J. Braitsch, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2009, vol. 1, pp. 19-25.
43. T. Proll, P. Kolbitsch, J. Bolhar-Nordenkamp and H. Hofbauer *A Novel Dual Circulating Fluidized Bed System for Chemical Looping Processes*. AIChE Journal, 2009, 55, 3255-3266.
44. M. Ryden and A. Lyngfelt *Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31, 1271-1283.
45. P. Gayan, C. Dueso, A. Abad, J. Adanez, L. F. de Diego and F. Garcia-Labiano *NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods*. Fuel, 2009, 88, 1016-1023.
46. T. Mattisson, M. Johansson and A. Lyngfelt *The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion*. Fuel, 2006, 85, 736-747.
47. M. Ishida, M. Yamamoto and T. Ohba *Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle circulation at 1200 degrees C*. Energy Conversion and Management, 2002, 43, 1469-1478.
48. J. Adanez, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, A. Abad and J. M. Palacios *Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Energy & Fuels, 2004, 18, 371-377.

49. P. Cho, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Fuel, 2004, 83, 1215-1225.
50. Q. Zafar, T. Mattisson and B. Gevert *Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO<sub>2</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Energy & Fuels, 2006, 20, 34-44.
51. M. Ishida and H. G. Jin *A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction-kinetics*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994, 27, 296-301.
52. H. J. Tian, K. Chaudhari, T. Simonyi, J. Poston, T. F. Liu, T. Sanders, G. Vesper and R. Siriwardane *Chemical-looping Combustion of Coal-derived Synthesis Gas Over Copper Oxide Oxygen Carriers*. Energy & Fuels, 2008, 22, 3744-3755.
53. S. R. Son, K. S. Go and S. D. Kim *Thermogravimetric Analysis of Copper Oxide for Chemical-Looping Hydrogen Generation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48, 380-387.
54. M. Ishida, K. Takeshita, K. Suzuki and T. Ohba *Application of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite particles as solid looping material of the chemical-loop combustor*. Energy & Fuels, 2005, 19, 2514-2518.
55. M. Johansson, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Thermal science, 2006, 10, 93-107.
56. S. Roux, A. Bensakhria and G. Antonini *Study and improvement of the regeneration of metallic oxides used as oxygen carriers for a new combustion process*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2006, 4.
57. B. Moghtaderi, H. Song, E. Doroodchi and T. Wall, *Reactivity analysis of mixed metal oxides*, Les Rencontres Scientifiques de l'IFP-1<sup>st</sup> International Conference on Chemical Looping, Lyon, France, 2010.
58. J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan and L. F. de Diego *Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38, 215-282.
59. A. Abad, F. Garcia-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayan and J. Adanez *Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H<sub>2</sub>) for chemical-looping combustion*. Energy & Fuels, 2007, 21, 1843-1853.
60. C. Dueso, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, L. F. de Diego, P. Gayan and A. Abad *Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier*. Fuel, 2009, 88, 2357-2364.
61. L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, P. Gayan, A. Abad, B. M. Corbella and J. M. Palacios *Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Fuel, 2004, 83, 1749-1757.
62. A. Abad, J. Adanez, F. Garcia-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayan and J. Celaya *Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, 2007, 62, 533-549.
63. A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt and M. Johansson *The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor*. Fuel, 2007, 86, 1021-1035.
64. J. Adanez, A. Cuadrat, A. Abad, P. Gayan, L. F. de Diego and F. Garcia-Labiano *Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion*. Energy & Fuels, 2010, 24, 1402-1413.



65. H. Leion, A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jerndal and T. Mattisson *The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Research and Design, 2008, 86, 1017-1026.
66. E. Jerndal, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Thermal analysis of chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Research and Design, 2006, 84, 795-806.
67. L. M. Exchange, Settlement prices, <http://www.lme.com/>.
68. T. Mattisson, M. Johansson and A. Lyngfelt *Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles - Application to chemical-looping combustion*. Energy & Fuels, 2004, 18, 628-637.
69. M. Johansson, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Investigation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  for chemical-looping combustion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43, 6978-6987.
70. P. Cho, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44, 668-676.
71. B. M. Corbella and J. M. Palacios *Titania-supported iron oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane*. Fuel, 2007, 86, 113-122.
72. P. Cho, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45, 968-977.
73. M. Ryden, E. Cleverstam, M. Johansson, A. Lyngfelt and T. Mattisson  *$\text{Fe}_2\text{O}_3$  on Ce-, Ca-, or Mg-Stabilized  $\text{ZrO}_2$  as Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion Using NiO as Additive*. AIChE Journal, 2010, 56, 2211-2220.
74. T. Proll, K. Mayer, J. Bolhar-Nordenkamp, P. Kolbitsch, T. Mattisson, A. Lyngfelt and H. Hofbauer, *Natural minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system* en Greenhouse Gas Control Technologies 9, eds. J. Gale, H. Herzog and J. Braitsch, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2009, vol. 1, pp. 27-34.
75. M. M. Azis, E. Jerndal, H. Leion, T. Mattisson and A. Lyngfelt *On the evaluation of synthetic and natural ilmenite using syngas as fuel in chemical-looping combustion (CLC)*. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88, 1505-1514.
76. A. Cuadrat, A. Abad, J. Adánez, L. F. de Diego, F. García-Labiano and P. Gayán, *Behaviour of Ilmenite as Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion*, International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden, Germany, 2009.
77. H. Leion, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Use of Ores and Industrial Products As Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion*. Energy & Fuels, 2009, 23, 2307-2315.
78. H. Leion, E. Jerndal, B. M. Steenari, S. Hermansson, M. Israelsson, E. Jansson, M. Johnsson, R. Thunberg, A. Vadenbo, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Solid fuels in chemical-looping combustion using oxide scale and unprocessed iron ore as oxygen carriers*. Fuel, 2009, 88, 1945-1954.
79. M. Ryden, E. Cleverstam, A. Lyngfelt and T. Mattisson *Waste products from the steel industry with NiO as additive as oxygen carrier for chemical-looping combustion*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009, 3, 693-703.



80. E. Jerndal, H. Leion, T. Mattisson and A. Lyngfelt, *Using Low-Cost Iron-Based Materials as Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion*, 1st International Conference on Chemical Looping, Lyon, France, 2010.
81. M. Ortiz, P. Gayan, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, A. Abad, M. A. Pans and J. Adanez *Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion: Use of an iron-based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas*. Journal of Power Sources, 2011, 196, 4370-4381.
82. A. Lambert, P. Briault and E. Comte, *Spinel mixed oxides as oxygen carriers for chemical looping combustion* en 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, eds. J. Gale, C. Hendriks and W. Turkenberg, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2011, vol. 4, pp. 318-323.
83. J. Lagerbom, T. Pikkarainen, U. Kanerva, A. Moilanen, P. Koskinen, J. Saastamoinen and P. Kauranen, *Characteristics of various new oxygen carriers for CLC*, 1<sup>st</sup> Int Conf on Chemical Looping, Lyon, France, 2010.
84. S. R. Son and S. D. Kim *Chemical-looping combustion with NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45, 2689-2696.
85. A. Lyngfelt, B. Kronberger, J. Adanez, J.-X. Morin and P. Hurst, *The Grace Project. Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion, design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor*, 7<sup>th</sup> Int Conf Greenhouse Gas Control Technology (GHGT-7), Vancouver, Canada, 2004.
86. M. Ryden, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D. Chen, A. Holmen and E. Bjorgum *Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>3-delta</sub> perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2, 21-36.
87. M. Johansson, T. Mattisson and A. Lyngfelt *Creating a synergy effect by using mixed oxides of iron- and nickel oxides in the combustion of methane in a chemical-looping combustion reactor*. Energy & Fuels, 2006, 20, 2399-2407.
88. M. Ryden, M. Johansson, E. Cleverstam, A. Lyngfelt and T. Mattisson *Ilmenite with addition of NiO as oxygen carrier for chemical-looping combustion*. Fuel, 2010, 89, 3523-3533.
89. B. Moghtaderi and H. Song *Reduction Properties of Physically Mixed Metallic Oxide Oxygen Carriers in Chemical Looping Combustion*. Energy & Fuels, 2010, 24, 5359-5368.
90. R. K. Paramguru, P. C. Rath and V. N. Misra *Trends in red mud utilization - A review*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2005, 26, 1-29.
91. D. J. Cooling and D. J. Glenister, *Practical aspects of dry residue disposal*, 1991.
92. A. R. Hind, S. K. Bhargava and S. C. Grocott *The surface chemistry of Bayer process solids: a review*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 146, 359-374.
93. J. Celaya, *"Combustión de CH<sub>4</sub> en lecho fluidizado con separación inherente de CO<sub>2</sub> por medio de transportadores sólidos de oxígeno de base cobre"* en 2007, Universidad de Zaragoza: Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Zaragoza. p. 220.
94. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, New York, 1981.

95. J. M. Coulson, J. H. Harker, J. R. Backhurst, J. F. Richardson, R. K. Sinnott and D. G. Peacock, *Chemical engineering. Volume 6/ by J. M. Coulson and J. F. Richardson*, New York: Pergamon Press, Oxford, 1979.
96. C. Linderholm, A. Lyngfelt, C. Beal, A. Trikkel, R. Kuusink, E. Jerndal and T. Mattisson, *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project*, CPL Press, UK, 2009.
97. J. Adanez, C. Dueso, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan and A. Abad *Methane Combustion in a 500 W-th Chemical-Looping Combustion System Using an Impregnated Ni-Based Oxygen Carrier*. *Energy & Fuels*, 2009, 23, 130-142.
98. C. Dueso, A. Abad, F. Garcia-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayan, J. Adanez and A. Lyngfelt *Reactivity of a NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion*. *Fuel*, 2010, 89, 3399-3409.
99. R. Benrabaa, H. Boukhlof, A. Lofberg, A. Rubbens, R. N. Vannier, E. Bordes-Richard and A. Barama *Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21, 595-604.
100. A. Cuadrat, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, L. F. de Diego and J. Adanez *The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500 W-th Chemical-Looping Coal Combustion unit*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5, 1630-1642.
101. *Final report. CACHET project (FP VI-019972)*.
102. HSC Chemistry 6.1® *Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database and Simulation Module*. Outotec Research Oy, Pori, Finland.
103. I. Barin, *Thermochemical data of pure substances*, 2004.
104. N. Berguerand, A. Lyngfelt, T. Mattisson and P. Markstrom *Chemical Looping Combustion of Solid Fuels in a 10 kW(th) Unit*. *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles*, 2011, 66, 181-191.
105. J. Wu, L. Shen, J. Hao and H. Gu, *Chemical Looping Combustion of Coal in a 1 kWth Reactor with Iron Ore as an Oxygen Carrier*, Proc. 1<sup>st</sup> Int Conf Chemical Looping, Lyon (France), 2010.
106. P. Gayan, M. A. Pans, M. Ortiz, A. Abad, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano and J. Adanez *Testing of a highly reactive impregnated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit*. *Fuel Processing Technology*, 2012, 96, 37-47.



## **ARTÍCULO I**



(This is a sample cover image for this issue. The actual cover is not yet available at this time.)

**This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.**

**Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.**

**In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:**

**<http://www.elsevier.com/copyright>**



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

# Fuel Processing Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fuproc](http://www.elsevier.com/locate/fuproc)

## Testing of a highly reactive impregnated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier for a SR–CLC system in a continuous CLC unit

Pilar Gayán\*, Miguel A. Pans, María Ortiz, Alberto Abad, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Juan Adánez

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 September 2011

Received in revised form 29 November 2011

Accepted 5 December 2011

Available online xxxx

#### Keywords:

Hydrogen

Steam reforming

Chemical looping combustion

$\text{CO}_2$  capture

Oxygen carrier

Iron oxide

### ABSTRACT

A Fe-based oxygen carrier (OC) was evaluated for  $\text{H}_2$  production with  $\text{CO}_2$  capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion (CLC) processes (SR–CLC). The CLC system supplies the heat necessary to carry out the endothermic reformed reactions, using the PSA off-gas as fuel. The Fe-based OC was made by incipient hot impregnation using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as support and was first characterized by TGA and batch fluidized bed reactor in order to determine its reactivity and its fluidization behavior. The OC behavior in a continuous CLC unit was evaluated using a simulated PSA off-gas and methane as fuels. During 46 h of continuous operation, the OC never showed agglomeration or carbon deposition, and the attrition was moderate. It was found that the fuel composition has low effect on the combustion efficiency and full conversion can be obtained at 1153 K with an oxygen carrier-to-fuel ratio  $> 1.5$ . The solids inventory needed to fully convert methane or PSA off-gas was lower than those found with other Fe-based materials. These results were due to the positive effect of the alumina on the OC reactivity. Therefore, the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  OC prepared by impregnation is suitable for burning a PSA off-gas in the SR–CLC process.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

It's widely accepted that nowadays there is a global warming due to the increase of greenhouse effect, as a result of the anthropogenic emissions to the atmosphere of greenhouse gases. The main responsible gas is carbon dioxide, coming mostly from fossil fuel combustion. Among the different options to solve the problem,  $\text{CO}_2$  capture and storage is a mid-term solution to stabilize the atmospheric  $\text{CO}_2$  concentrations [1].

These technologies, currently under development, are easy to apply in power plants, but not in transport sector. The use of  $\text{H}_2$  as fuel is a possible option to reduce the  $\text{CO}_2$  emissions in vehicles. However,  $\text{H}_2$  is an energy carrier that must be produced from a primary energy source. The most widely used technology to obtain hydrogen is steam reforming (SR) [2]. The reforming reaction takes place in the reformer tubes packed with a Ni catalyst. However in the process there are  $\text{CO}_2$  emissions generated as a result of the gas combustion necessary to supply enthalpy for the endothermic reforming

reactions. Therefore, to use hydrogen as fuel in vehicles, it would be desirable to find a clean way to produce it, without emitting  $\text{CO}_2$  into the atmosphere.

Different chemical-looping technologies for the  $\text{H}_2$  production coupled with  $\text{CO}_2$  capture have been proposed [3,4]. In the chemical-looping reforming (CLR) technology the autothermal reforming of methane is carried out in a chemical looping system [3]. In the SR–CLC technology the  $\text{H}_2$  production by steam reforming (SR) coupled with  $\text{CO}_2$  capture by chemical-looping combustion (CLC) is accomplished [4]. This process uses the benefits of CLC regarding the  $\text{CO}_2$  capture by integrating a CLC unit with the widely used catalytic steam reforming process for  $\text{H}_2$  production [2].

CLC is a promising novel combustion technology for  $\text{CO}_2$  capture [5]. CLC involves combustion of fuels with an oxygen carrier (OC), generally a metal oxide and a binder, which transfers oxygen from the air to the fuel by means of its circulation between two different fluidized bed reactors, avoiding in this way the direct contact between fuel and air. In conventional combustion the flue gas stream consists of carbon dioxide, steam and mostly nitrogen. Carbon capture in this combustion involves considerable energy penalty for  $\text{CO}_2$  separation from  $\text{N}_2$ . In CLC,  $\text{CO}_2$  separation is simply accomplished because the flue gas stream consists only of  $\text{CO}_2$  and steam. By steam condensation, a pure  $\text{CO}_2$  stream is produced. Therefore, CLC provides a sequestration ready  $\text{CO}_2$

\* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.

E-mail address: [pgayan@icb.csic.es](mailto:pgayan@icb.csic.es) (P. Gayán).

stream without the need for using costly gas separation techniques. Moreover, the net chemical reaction and energy release are similar to that of conventional combustion of the fuel.

CLC system is generally composed of two interconnected fluidized bed reactors (Fig. 1(a)) designated as air (AR) and fuel reactors (FR), where the solid metal oxide particles are circulated between the reactors. In the fuel reactor, the fuel gas ( $C_nH_{2m}$ ) is oxidized to  $CO_2$  and  $H_2O$  by a metal oxide (MeO) that is reduced to a metal (Me) or a reduced form of MeO. The FR is typically a bubbling or circulating bed. The metal or reduced oxide is further transferred into the air reactor where it is oxidized with air, and the material regenerated is ready to start a new cycle. The flue gas leaving the air reactor contains  $N_2$  and unreacted  $O_2$ . The exit gas from the fuel reactor contains only  $CO_2$  and  $H_2O$ .

SR–CLC is a process where steam and hydrocarbons are converted into syngas using reformer tubes packed with catalyst, just as in a conventional tubular steam reforming unit. Fig. 1(b) shows the schematic diagram of this process. The main difference with respect to conventional steam reforming is that a CLC system is used as means to provide heat for the endothermic reforming reactions and to capture  $CO_2$ . The reformer tubes are located into the fuel reactor or in a fluidized bed heat exchanger connected to the chemical-looping system, a procedure which provides very favorable conditions for the required heat transmission.

For  $H_2$  production, the SR–CLC unit is integrated with water-gas shift (WGS) and pressure swing adsorption (PSA) units. In the WGS reactor the hydrogen production is maximized by conversion of CO by the WGS reaction. Next, the hydrogen is separated from the other components in a pressure swing adsorption unit (PSA). After water removal, the PSA unit is able to recover between 75 to greater than 90% of the overall hydrogen in the syngas. The unrecovered  $H_2$  and the rest of the gases are sent to the FR. A typical PSA tail gas composition is 50–55 vol.%  $CO_2$ , 24–26 vol.%  $H_2$ , 15–20 vol.%  $CH_4$ , 0–2 vol.% CO and 0–5 vol.%  $H_2O$  depending on the operating parameters [6].

In the SR–CLC process, the PSA tail gas is used as a fuel gas in the fuel reactor of the CLC system. A net heat balance showed that the combustion of the PSA tail gas can provide the sufficient heat needed for the reforming reaction of methane [7]. To increase the heating value of the PSA tail gas, natural gas can be added.

Rydén and Lyngfelt [4] showed a preliminary reactor design in order to demonstrate the feasibility of the SR–CLC process. They concluded that the reactor dimensions seem to be reasonable, and the SR–CLC process has potential to achieve better selectivity towards  $H_2$  than conventional SR plants due to low reactor temperatures and favorable heat-transfer conditions. However, very little research has been conducted about the performance of a CLC system using PSA

tail gas as fuel. Ortiz et al. [7] conducted a study on the behavior of an iron waste from aluminum manufacture, as an oxygen carrier for the SR–CLC process. The iron waste oxygen carrier was used in a 500  $W_{th}$  CLC unit to burn different kinds of gas fuels such as PSA tail gas, syngas and  $CH_4$ . The OC showed enough high oxygen transport capacity and reactivity to fully convert syngas at 1153 K. However, lower conversion of the fuel was observed with methane containing fuels. An estimated solids inventory of 1600 kg/ $MW_{th}$  would be necessary to fully convert the PSA off-gas to  $CO_2$  and  $H_2O$  using this OC.

An important key in the development of the SR–CLC technology is the selection of an appropriate OC. Because of its low cost and environmental compatibility, Fe-based OC are considered an attractive option for CLC application. These OC have shown enough reactivity at atmospheric [8–11] and pressurized conditions [12], and they can fully convert methane into  $CO_2$  and  $H_2O$ . Other chemical characteristics are advantageous for the use of Fe-based oxygen carriers: low tendency to carbon deposition [12] and no risk of sulfide or sulfate formation at any concentration or operating temperature when sulfur containing fuels are used [13].

Iron compounds need special attention due to their different final oxidation states during reduction reaction ( $Fe_2O_3$ – $Fe_3O_4$ – $FeO$ – $Fe$ ). The oxygen transport capacity,  $R_{OC}$ , was defined as the mass fraction of oxygen that can be used in the oxygen transfer. The reduction of  $Fe_2O_3$  can be stopped in one of the above products, and consequently, the value of  $R_{OC}$  will be very different depending on the reaction considered, being for the reaction  $Fe_2O_3/Fe$  three times higher than for the reaction  $Fe_2O_3/FeO$  and for this reaction three times higher than for the reaction  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ . The stable iron species are dependent on the reducing gas composition and temperature. However, only the transformation from hematite to magnetite ( $Fe_2O_3$ – $Fe_3O_4$ ) may be applicable for industrial CLC systems. Further reduction to wustite ( $FeO$ ) or  $Fe$  would produce a high decrease in the  $CO_2$  purity obtained in the fuel reactor because of the increase in the equilibrium concentrations of CO and  $H_2$  [13]. When alumina or titania are present in the particles,  $FeO \cdot Al_2O_3$  or  $FeTiO_3$  can be formed as reduced compound – which corresponds to  $Fe^{+2}$  – in order to fully convert the gas to  $CO_2$  and  $H_2O$  [14–16]. Thus, the oxygen transport capacity is increased regarding the  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system. Besides these thermodynamic limitations, some authors have found agglomeration problems associated with the reaction from wustite to magnetite [17,18].

To develop a suitable oxygen carrier, synthetic materials, low-cost minerals, ores and waste products have been evaluated. There are several studies working with synthetic Fe-based oxygen carriers using different supports, (sepiolite,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$ ), different preparation methods, and metal contents [14–16,19]. As it was pointed out above, the use of alumina as support has a positive effect on the oxygen transport capacity of the oxygen-carrier if  $FeO \cdot Al_2O_3$  is formed [15].

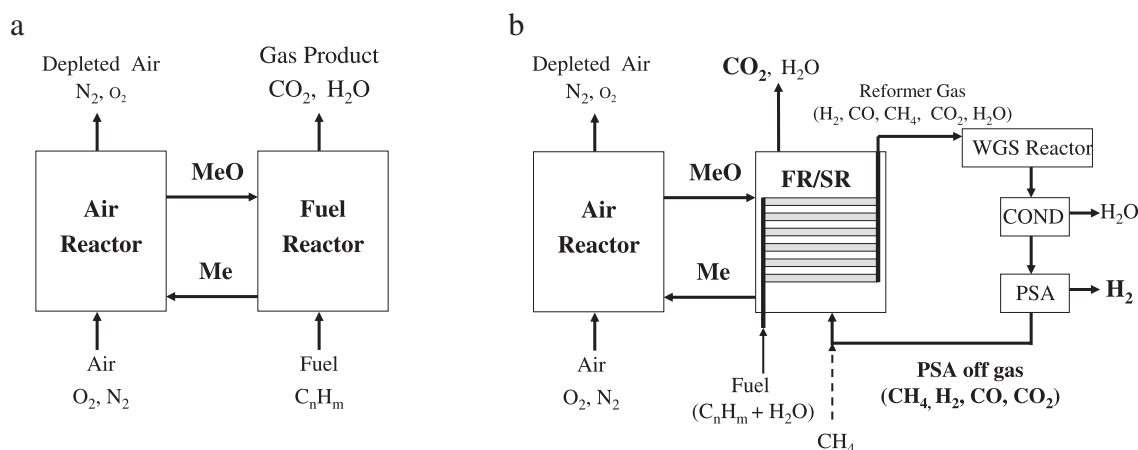


Fig. 1. Schematic diagram of (a) CLC and (b) SR–CLC.



Thus, Abad et al. [19] used an oxygen-carrier of 60 wt.% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as support prepared by freeze granulation in 300W<sub>th</sub> continuous unit. Tests using natural gas or syngas as fuel were carried out at temperatures from 1073 to 1223 K for a total of 40 h in combustion conditions, without any sign of deactivation, agglomeration, carbon deposition, and very little attrition. The combustion efficiency of syngas was high, about 99% for all experimental conditions. However for methane combustion, efficiencies ranged up to 94%.

It is well-known that the preparation method and the metal content can affect to the properties of the OC [20]. Usually, impregnated particles have shown higher reactivity with  $\text{CH}_4$ , CO and  $\text{H}_2$  than particles prepared by mechanical mixing [21].

The purpose of this study was to evaluate the behavior of an impregnated Fe-based oxygen carrier supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the combustion of a PSA tail gas for the SR-CLC process. Reactivity with different reducing gases, such as CO,  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  will be measured in TGA. Batch fluidized bed characterization in order to analyze the product gas distribution and the fluidization behavior of the oxygen carrier will be also analyzed. Experiments in a CLC continuous unit will be carried out using a simulated PSA off-gas stream as fuel. For comparison purposes, the behavior of this material using methane as fuel will be also studied. The effect on the combustion efficiency of different operating conditions, such as fuel composition, oxygen carrier to fuel ratio and fuel reactor temperature will be determined in the continuous unit. Finally, a characterization of fresh and after-used particles will be also performed to investigate the possible changes undergone the oxygen carrier after continuous operation.

## 2. Experimental section

### 2.1. Oxygen carrier material

The behavior of an impregnated oxygen carrier based on Fe was analyzed in this work. Commercial  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) particles of 0.1–0.32 mm, with density of 1.3 g/cm<sup>3</sup> and porosity of 55.4% were selected as support.

A modification of the incipient impregnation method was carried out by using a hot iron nitrate solution in order to increase the solubility of the nitrate. The OC was prepared by impregnation of the support heated at 353 K in a planetary mixer using a saturated iron nitrate solution at 333–353 K (3.8 M). The OC was prepared by addition of a hot volume of the solution corresponding to the total pore volume of the support particles. The aqueous solution was slowly added to the alumina particles, with thorough stirring at hot temperature. The desired active phase loading was achieved by applying two successive impregnations followed by calcination at 823 K, in air atmosphere for 30 min. Finally the particles were sintered for 1 h at 1223 K.

The main physical and chemical properties of the OC are shown in Table 1. As mentioned above, the oxygen transport capacity,  $R_{\text{OC}}$ , for the Fe-based oxygen carriers can be different depending on the final oxidation state reached during the reduction reaction. In this work the  $R_{\text{OC}}$  value was calculated assuming that reduction was stopped in the form of  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . As it can be seen in Table 1, the active  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content of the OC is 15.2 wt.% corresponding to an oxygen transport capacity of 1.5%. The mechanical strength has an adequate value for fluidization operation and the porosity and BET area values are high. The support was transformed from  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  to the more stable phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  during the calcination stage.

### 2.2. Oxygen carrier characterization

Several techniques have been used to characterize physically and chemically the fresh and after-used oxygen carrier particles. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  active content for the CLC process was determined by complete reduction of the sample with hydrogen in TGA at 1223 K. The force needed to fracture a particle was determined using a Shimpo FGN-

**Table 1**  
Main characteristics of the oxygen carrier.

		Fresh	After used <sup>a</sup>
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>b</sup> (wt.%)		15.2	15.2
Oxygen transport capacity <sup>c</sup> (%)		1.5	1.5
Crushing strength (N)		1.5	1.2
Real density (g/cm <sup>3</sup> )		3.95	4.12
Porosity (%)		50.5	47.1
Specific surface area, BET (m <sup>2</sup> /g)		39.1	9.3
XRD	Fresh		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$
	Used		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$
		TGA	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
			Reduction with $\text{CH}_4$
			Reduction with $\text{H}_2$
		Batch	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Fe
			Oxidation with air
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			Reduction with $\text{CH}_4$
		CLC	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
			Particles from AR
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$
			Particles from FR
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
			Particles from AR filter
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$

<sup>a</sup> 46 h CLC unit.

<sup>b</sup> Determined by TGA.

<sup>c</sup>  $R_{\text{OC}} = (m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}) / m_{\text{ox}}$ .

5X crushing strength apparatus. The mechanical strength was taken as the average value of at least 20 measurements. The real density of the particles was measured with a Micromeritics AccuPyc II 1340 helium picnometer. The surface area of the oxygen carrier was determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K in a Micromeritics ASAP-2020 (Micromeritics Instruments Inc.), whereas the pore volume was measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33. The identification of crystalline chemical species was carried out by powder X-ray diffractometer Bruker AXS graphite monochromator. Some oxygen carrier particles were also analyzed in a scanning electron microscope (SEM) ISI DS-130 coupled to an ultra thin window PGT Prism detector for energy-dispersive X-ray (EDX) analysis.

### 2.3. Reactivity tests in TGA

The reactivity of the oxygen carrier was determined in a TGA, CI electronics type, described elsewhere [8]. For the experiments, the oxygen carrier was loaded in a platinum basket and heated to the set operating temperature in air atmosphere. After weight stabilization, the experiment was started by exposing the oxygen carrier to alternating reducing and oxidizing conditions. To avoid mixing of combustible gas and air, nitrogen was introduced for 2 min after each reducing and oxidizing period.

The reactivity of the oxygen carrier was determined with different reducing gases:  $\text{CH}_4$ , CO and  $\text{H}_2$  at different temperatures (1103, 1153 and 1223 K). The gas composition was 15 vol.% of the reducing gas. In the experiments with  $\text{CH}_4$ , 20 vol.% of  $\text{H}_2\text{O}$  was introduced to avoid carbon formation by methane decomposition. Steam was incorporated to the gas stream by bubbling through a water containing saturator at the selected temperature to reach the desired water concentration. Similarly, 20 vol.%  $\text{CO}_2$  was introduced together with CO to avoid carbon formation by the carbon gasification reaction. In all cases, nitrogen was used to balance. For oxidation reaction, 100% air was used as reacting gas.

The conversion of solids for the reduction reaction was calculated as:

$$X_r = \frac{m_{\text{ox}} - m}{R_{\text{OC}} m_{\text{ox}}} \quad (1)$$

$m_{\text{ox}}$  being the mass of the fully oxidized solids,  $m$  the instantaneous mass of the sample and  $R_{\text{OC}}$  the oxygen transport capacity of solids for the transformation between  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , given by



**Table 1.** The conversion for the oxidation reaction was calculated as  $X_o = 1 - X_r$ .

#### 2.4. Fluidized bed reactor

Several reduction–oxidation multicycles were carried out in a batch fluidized bed reactor to know the gas product distribution during reaction and the fluidization behavior of the carrier with respect to attrition and agglomeration phenomena.

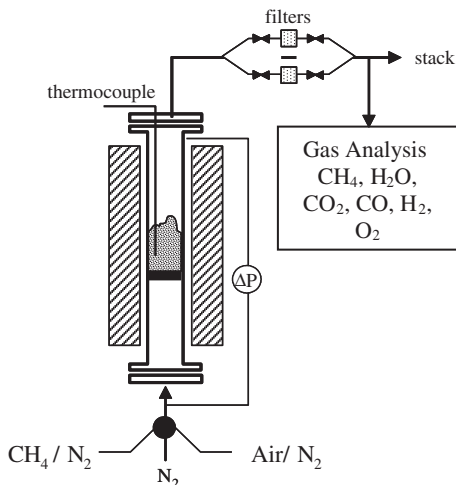
Fig. 2 shows the experimental setup used for testing the oxygen carrier. It consisted of a system for gas feeding, a fluidized bed (FB) reactor, a two way system to recover the solids elutriated from the FB, and a gas analysis system. The gas feeding system had different mass flow controllers for different gases and water. The FB reactor of 0.054 m I.D. and 0.5 m height, with a preheating zone just under the distributor, was fed with 200–300 g of oxygen carrier with a particle size of 100–300  $\mu\text{m}$  and the entire system was inside an electrically heated furnace. The reactor had two connected pressure taps in order to measure the differential pressure drop in the bed. Agglomeration problems, causing defluidization of the bed, could be detected by a sharp decrease in the bed pressure drop during operation. Two hot filters located downstream from the FB recovered the solids elutriated from the bed during the successive reduction–oxidation cycles. Different gas analyzers measured continuously the gas composition at each time. The CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and CH<sub>4</sub> gas concentrations were measured in two infrared analyzers (FTIR and NDIR), the O<sub>2</sub> concentration was measured in a paramagnetic analyzer, and the H<sub>2</sub> concentration was measured by gas conductivity.

The tests were carried out at 1223 K with an inlet superficial gas velocity into the reactor of 0.10 m/s. The composition of the gas was 25 vol.% CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub> during reduction and 15 vol.% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> during oxidation. The reduction periods were varied between 60 and 300 s. The oxidation periods necessary for complete oxidation varied between 600 and 1200 s. To avoid mixing of CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> was introduced for 2 min after each reducing and oxidizing period.

The conversion of the oxygen carriers as a function of time during the reduction and oxidation periods was calculated from the gas outlet concentrations by the equations:

#### Reduction

$$X_{red} = \int_{t_0}^{t_{red}} \frac{Q_{out}}{n_0 P_{tot}} (2P_{CO_2,out} + P_{CO,out} + P_{H_2O,out}) dt \quad (2)$$



**Fig. 2.** Experimental setup used for multicycle tests.

$$Q_{out} = Q_{in} \left( \frac{P_{N_2,in}}{P_{N_2,out}} \right) \quad (3)$$

$$= Q_{in} \left( \frac{P_{N_2,in}}{(1 - P_{CH_4,out} - P_{CO_2,out} - P_{CO,out} - P_{H_2,out} - P_{H_2O,out})} \right)$$

#### Oxidation

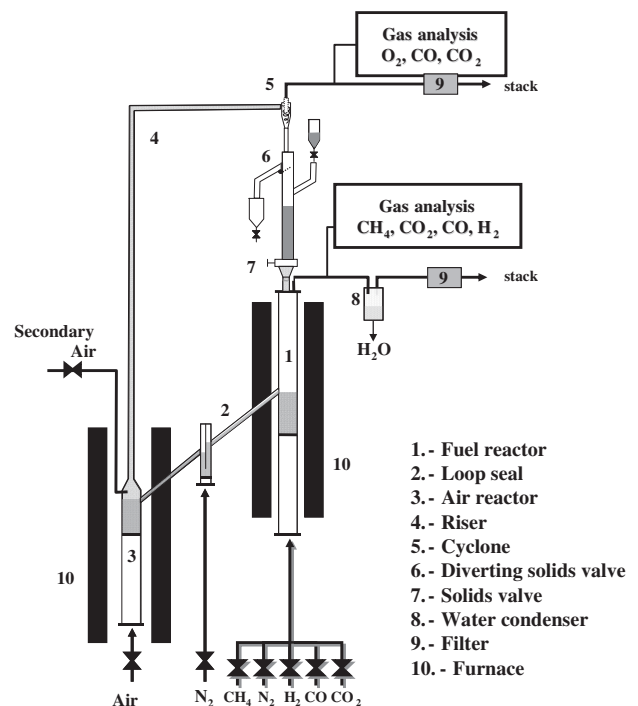
$$X_{oxi} = \int_{t_0}^{t_{oxi}} \frac{2 Q_{out}}{n_0 P_{tot}} \left( \frac{Q_{in} P_{O_2,in} - P_{O_2,out} - 1/2 P_{CO,out} - P_{CO_2,out}}{Q_{out}} \right) dt \quad (4)$$

$$Q_{out} = \frac{Q_{in} (1 - P_{O_2,in})}{(1 - P_{CO_2,out} - P_{CO,out} - P_{O_2,out})} \quad (5)$$

where  $X_i$  is the conversion of the oxygen carrier,  $Q_{in}$  is the molar flow of the gas coming into the reactor,  $Q_{out}$  is the molar flow of the gas leaving the reactor,  $P_{tot}$  is the total pressure,  $P_{i,in}$  is the partial pressure of gas  $i$  incoming to the reactor,  $P_{i,out}$  is the partial pressure of gas  $i$  exiting the reactor,  $n_0$  are the moles of oxygen which can be removed from fully oxidized oxygen carrier, and  $t$  is the time. The last terms in Eq. (4) take into account the formation of CO and CO<sub>2</sub> during the oxidation period due to the oxidation of C coming from the decomposition of CH<sub>4</sub> in the reduction period.

#### 2.5. ICB-CSIC-g1 facility

Fig. 3 shows a schematic diagram of the continuous atmospheric CLC facility used in this work, which was designed and built at Instituto de Carboquímica (CSIC). The pilot plant was basically composed of two interconnected fluidized-bed reactors – the air and fuel reactors –, a riser for solids transport from the air reactor (AR) to the fuel reactor (FR), a solid valve to control the solids flow rate fed to the fuel reactor,



**Fig. 3.** Schematic diagram of the ICB-CSIC-g1 facility.

a loop seal and a cyclone. This design allowed the variation and control of the solid circulation flow rate between both reactors.

The FR (1) consisted of a bubbling fluidized bed (0.052 m i.d.) with a bed height of 0.1 m. In this reactor the oxygen carrier particles are reduced by the fuel. Reduced oxygen carrier particles overflowed into the AR (3) through a U-shaped fluidized bed loop seal (2), to avoid gas mixing between fuel and air. The oxidation of the carrier took place at the AR, which consisted of a bubbling fluidized bed (0.05 m i.d.) with a bed height of 0.1 m, followed by a riser (4) of 0.02 m i.d. and 1 m height. The regeneration of the oxygen carrier happened in the dense bed part of the AR allowing residence times high enough for the complete oxidation of the reduced carrier. Secondary air could be introduced at the top of the bubbling bed to help particle entrainment. N<sub>2</sub> and unreacted O<sub>2</sub> left the AR passing through a high-efficiency cyclone (5) and a filter (9) before the stack. The oxidized solid particles recovered by the cyclone were sent to a solids reservoir setting the oxygen carrier ready to start a new cycle. In addition, these particles avoid the leakage of gas between the FR and the riser. The regenerated oxygen carrier particles returned to the FR by gravity from the solids reservoir through a solids valve (7) which controlled the solids circulation flow-rate entering the FR. A diverting solids valve (6) located below the cyclone allowed the measurement of the solids flow rates at any time. Fine particles produced by fragmentation/attrition in the plant were recovered in the filters that were placed downstream of the FR and AR. The gas outlet streams of the FR and AR were drawn to respective on-line gas analyzers to get continuous data of the gas composition. CH<sub>4</sub>, CO, and CO<sub>2</sub> were measured at the fuel reactor outlet via an NDIR analyzer (Maihak S710) together with H<sub>2</sub> using a thermal conductivity analyzer (Maihak S710). At the outlet of air reactor, CO and CO<sub>2</sub> were measured by an NDIR analyzer (Siemens/Ultramat 22P), and O<sub>2</sub> by a paramagnetic analyzer (Siemens/Oxymat 5E).

The total solids inventory in the system was about 1.2 kg of solid material. The temperature in the air reactor was always kept constant at about 1223 K. The inlet flow of the fuel was 170 lN/h, which corresponds to an inlet gas velocity in the fuel reactor of 0.10 m/s. The inlet air flow in the AR was 720 lN/h as primary air, (0.46 m/s at 1153 K), and 150 lN/h as secondary air. Nitrogen was used to fluidize the bottom loop seal (37.5 lN/h).

Table 2 shows a summary of the different operating conditions used in the tests. Two different fuels were used during the experimental work: a simulated PSA off-gas stream and CH<sub>4</sub>. The

composition of the simulated PSA off-gas fed to the FR was 12% of CH<sub>4</sub>, 18% of CO, 25% of H<sub>2</sub> and 45% of CO<sub>2</sub> [22]. In most of experiments, the PSA off-gas was diluted with nitrogen. Under all operating conditions, the ratio of the constituent gases of the PSA off-gas, i.e. CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> was maintained constant.

The oxygen carrier-to-fuel ratio ( $\phi$ ) was defined by Eq. (6), as:

$$\phi = \frac{F_{Fe_2O_3}}{bF_{Fuel}} \quad (6)$$

$F_{Fe_2O_3}$  being the molar flow rate of the iron oxide and  $F_{Fuel}$  is the inlet molar flow rate of the fuel in the FR. The parameter  $b$  is the stoichiometric coefficient of the fuel gas mixture, calculated in Eq. (7) as:

$$b = \frac{4x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2}}{x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2}} \quad (7)$$

Thus, the oxygen carrier-to-fuel ratio ( $\phi$ ) was defined as the ratio between the oxygen supplied and the oxygen needed to stoichiometrically react with the fuel flow. A value of the  $\phi$  ratio equal to unity means that the oxygen supplied by the solids is exactly the stoichiometric oxygen to fully convert the fuel gas to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.

To analyze the effect of the  $\phi$  ratio, experiments PSA-1 to PSA-4 (Table 2) were carried out varying the flow of the PSA off-gas, but maintaining roughly constant the solids circulation flow-rate at about 13 kg/h. To maintain the total flow of gas entering to the fuel reactor, the corresponding flow of nitrogen was added in every case. When the flow of PSA off-gas was varied, the air to fuel ratio, the solids inventory per MW<sub>th</sub> ( $m_{FR}$ ) and the gas concentration were varied simultaneously.

To analyze the effect of FR temperature on combustion efficiency the experiments were carried out at two different FR temperatures, 1103 and 1153 K. Experiments PSA-1 to PSA-4 were performed at 1103 K, and experiments PSA-5 to PSA-7 at 1153 K.

Additional experiments were carried out using methane as fuel gas at 1103 K (M-1 to M-5) or 1153 K (M-6 to M-9). Similarly to the experiments using PSA off-gas, different fuel gas concentrations were selected to vary the  $\phi$  ratio.

To evaluate the behavior of the oxygen carrier during the combustion tests, the combustion efficiency  $\eta_c$ , defined in Eq. (8), was used as a key parameter. The combustion efficiency ( $\eta_c$ ) was defined as the ratio of the oxygen consumed by the gas leaving the FR to that consumed by the gas when the fuel is completely burnt to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. So, the ratio gives an idea about how the CLC operation is close or far from the full combustion of the fuel, i.e.  $\eta_c = 100\%$ .

$$\eta_c = \frac{(2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})_{out} F_{out} - (2x_{CO_2} + x_{CO})_{in} F_{in}}{(4x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2})_{in} F_{in}} 100. \quad (8)$$

$F_{in}$  being the molar flow of the inlet gas stream,  $F_{out}$  the molar flow of the outlet gas stream, and  $x_i$  the molar fraction of the gas in the inlet or outlet gas stream.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Reactivity in TGA

The oxygen carrier must have sufficient reactivity to be able to fully convert the fuel gas, and the deactivation of the oxygen carrier during operation in a CLC system should be minimized. Reactivity tests of fresh and after-used oxygen carrier particles were carried out in the TGA. Fig. 4(a) shows the reduction and oxidation conversions versus time curves obtained using H<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> as reacting gases, and air for the oxidation at 1103 K. In all cases the conversion was calculated assuming that Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was reduced to the form Fe<sup>+2</sup>.

**Table 2**  
Operating conditions and main data for the experiments carried out in the ICB-CSIC-g1 facility.

Test	Fuel gas <sup>a</sup> (vol. %)	$T_{FR}$ (K)	$f_s$ (kg/h)	$\phi$	Power (W <sub>th</sub> )	$m_{FR}$ (kg/MW <sub>th</sub> )
<b>PSA</b>						
PSA-1	100.0	1103	13.5	1.9	438	471
PSA-2	72.1	1103	13.5	2.6	316	653
PSA-3	57.5	1103	13.5	3.2	252	819
PSA-4	45.9	1103	13.5	4.0	180	1146
PSA-5	100.0	1153	13.4	1.9	438	471
PSA-6	72.1	1153	13.4	2.6	316	653
PSA-7	57.5	1153	13.4	3.2	252	819
<b>CH<sub>4</sub></b>						
M-1	35.0	1103	13.5	1.2	592	348
M-2	25.0	1103	13.5	1.6	423	487
M-3	19.9	1103	13.5	2.0	337	612
M-4	15.5	1103	13.5	2.5	262	786
M-5	10.0	1103	13.5	4.0	169	1219
M-6	36.8	1153	13.9	1.1	623	331
M-7	35.0	1153	13.9	1.2	592	348
M-8	29.4	1153	13.9	1.5	498	414
M-9	14.5	1153	13.9	3.0	246	839

<sup>a</sup> N<sub>2</sub> to balance.

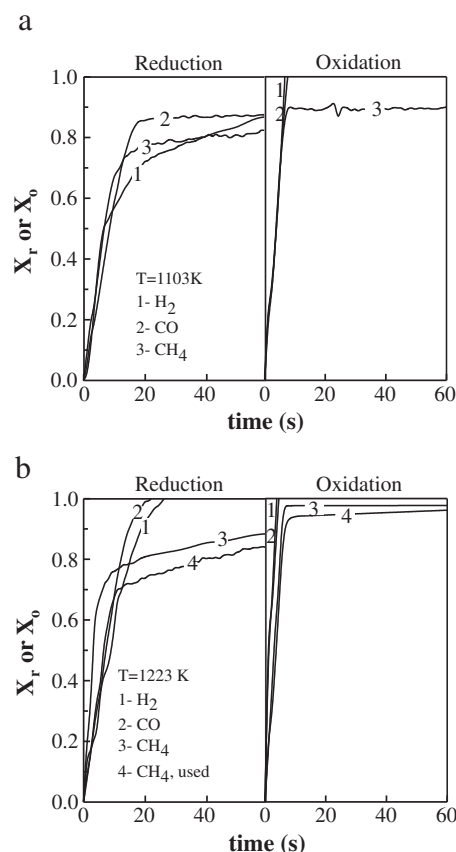


Fig. 4. Conversion vs. time curves of the oxygen carrier working with different reacting gases: H<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> at (a) 1103 K, fresh OC particles, and (b) 1223 K, fresh and after used (46 h CLC unit) OC particles.

This assumption was confirmed by the results obtained by the XRD patterns, as it can be seen in Table 1, which shows that the final reduced form in the experiments carried out using CH<sub>4</sub> was only the form FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. However, conversions higher than one were measured using H<sub>2</sub> and CO as reacting gases. It must be pointed out that using H<sub>2</sub> or CO different reduction states can be reached depending on the ratios H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>/CO used [15]. In the TGA conditions used in this work, reduction up to Fe could be reached. XRD patterns, shown in Table 1, confirmed these results.

As it can be seen in Fig. 4(a), the oxygen carrier exhibited very fast reduction and oxidation rates with all reacting gases. The reactivities obtained with the different reducing gases had no important differences between them. The similar reactivities found with this OC disagree with the ones obtained by Abad et al. [11,19] who determined that the reactivity of a synthetic iron-based oxygen carrier was higher using H<sub>2</sub> or CO than the one obtained with CH<sub>4</sub> as a reducing gas. Also Leion et al. [14] and Adánez et al. [23] observed the same behavior with ilmenite, a natural mineral mainly composed by iron and titanium and Ortiz et al. [7] using an iron waste material. This fact revealed the improved CH<sub>4</sub> reactivity of this Fe-based impregnated OC compared to other Fe-based materials found in the literature.

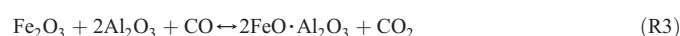
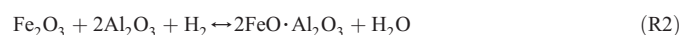
The effect of temperature on the reactivity of the OC was evaluated using the different fuel gases at 1103, 1153 and 1223 K. Fig. 4(b) shows the reactivities obtained at 1223 K with H<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> as reacting gases. The highest reactivity was measured at 1223 K and the lowest at 1103 K. Small differences were observed between reactivities of the carrier at 1103 and 1153 K for the different gases, but considerable differences were observed when the temperature was increased up to 1223 K, specially for H<sub>2</sub> and CO. Thus, temperatures about 1223 K would be desirable to have a high reactivity OC with CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and CO, gases that are all part of the PSA-offgas.

### 3.2. Batch fluidized bed reactor

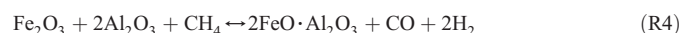
Several reduction-oxidation cycles with CH<sub>4</sub> as reducing gas were performed in the batch fluidized bed to investigate the gas product distribution, the variation of the carrier reactivity with the number of cycles and the behavior of the carrier particles with respect to the attrition and agglomeration phenomena.

To analyze the gas product distribution the reactions happening with different contribution during the oxygen carrier reduction-oxidation with CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> must be considered. Thus, the following reactions can take place in the reactor during the oxygen carrier reduction period:

#### Oxygen carrier reduction



#### Partial oxidation



#### Methane decomposition



#### Carbon gasification



#### Water gas shift



And during the oxygen carrier oxidation:

#### Oxygen carrier oxidation



#### Carbon combustion

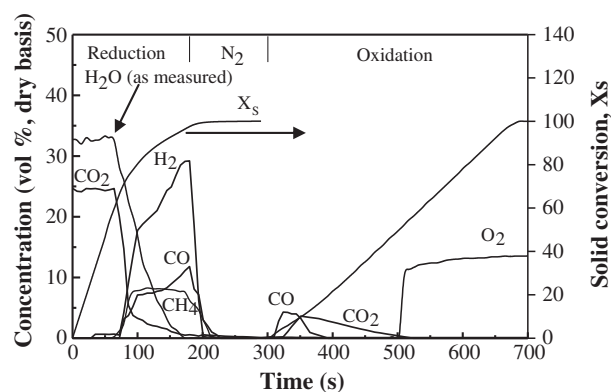


Fig. 5. Product gas distribution in dry basis during reduction and subsequent oxidation for the 6th cycle with CH<sub>4</sub> at 1223 K. H<sub>2</sub>O concentration as measured in an FTIR analyzer.

Fig. 5 shows the outlet product gas distribution for the 6th cycle working with the Fe-based oxygen carrier at 1223 K using CH<sub>4</sub> as fuel in the batch fluidized bed reactor. The back-mixing in the system, which was illustrated by the transient changes in gas concentration during the first seconds of reaction, was considered in order to obtain the actual concentration of the gases in the bed. The correction was done using a deconvolution method to take into account for the distribution of the residence time of the gas in the system [24]. As it can be seen, there was a first period of approximately 1 min of full conversion of CH<sub>4</sub>, where CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>O were formed just immediately after introduction of the reducing gas to the reactor, and no CH<sub>4</sub> leaves the reactor. After that, as a consequence of the oxygen depletion, the rate of oxygen transference decreases. As a result, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O concentrations begin to decrease and the CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> concentrations start to increase because there is not enough oxygen available to fully convert CH<sub>4</sub> into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, and the partial oxidation of methane takes place. In the oxidation period, CO<sub>2</sub> and CO were formed by the combustion of C generated in the reduction period by CH<sub>4</sub> decomposition. Fig. 5 also shows the solid conversion,  $X_s$ , as a function of the reducing time. In all cases the conversion was calculated assuming that Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was reduced to the form FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This assumption was confirmed by the results obtained by the XRD patterns, as it can be seen in Table 1, which shows that the final reduced form was only the form FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The conversion increases very quickly as a result of the loss of oxygen from the carrier. The first section corresponds to the period of full conversion of fuel into CO<sub>2</sub> and water. Similar results were found during the whole batch experiments indicating that the OC maintains its reactivity during cycling operation.

The multi-cycle tests carried out in the batch fluidized bed reactor were useful to determine the fluidization behavior of the oxygen carrier with respect to the agglomeration phenomena. As it was pointed out, some authors have found agglomeration problems working with Fe-bases OCs [17,18]. However, although a high degree of conversion was reached in the batch fluidized reactor the carrier did not show any agglomeration behavior during operation. These experiments were also used to determine the attrition rate of the carrier. The attrition rate was obtained from the particles elutriated from the FB reactor retained in a heated filter. The Fe-based oxygen carrier showed low attrition rates. The weight loss was 0.075%/h during the first 2 h and after that decreased to a stable value of 0.02%/h.

### 3.3. Test in ICB-CSIC-g1 facility

A total of about 46 h at hot conditions, of which 40 corresponded to combustion conditions were carried out in the facility using the impregnated Fe-based oxygen carrier. The effect of oxygen carrier-to-fuel ratio, the temperature of the fuel reactor and the fuel composition on the combustion efficiency,  $\eta_c$ , was analyzed. PSA off-gas and methane were used as fuel gases during the experimental tests.

The gas product concentrations of the fuel and air reactors were measured by on line analyzers. These gas concentrations were used to make carbon, hydrogen and oxygen mass balances over the whole reactor system. For better comparison, the results are presented in N<sub>2</sub> free basis and/or dry basis.

As an example, Fig. 6 shows the temperature profiles and the gas product distribution in the FR and AR using PSA off-gas as fuel and operating conditions corresponding to test PSA-5. The outlet gas concentrations and the temperatures were uniform during the whole combustion time. Mass balances were found to be accurate by using the measurements of the analyzers from the AR and FR. The combustion efficiency reached in this operation condition was around 99%, without any CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> or CO measured at the outlet of the FR.

A suitable oxygen carrier should not promote the formation of solid carbon in the FR. Carbon deposited on particles could be transported to the AR, where combustion with oxygen will happen. In this case, CO<sub>2</sub> will be emitted from the AR, reducing the carbon

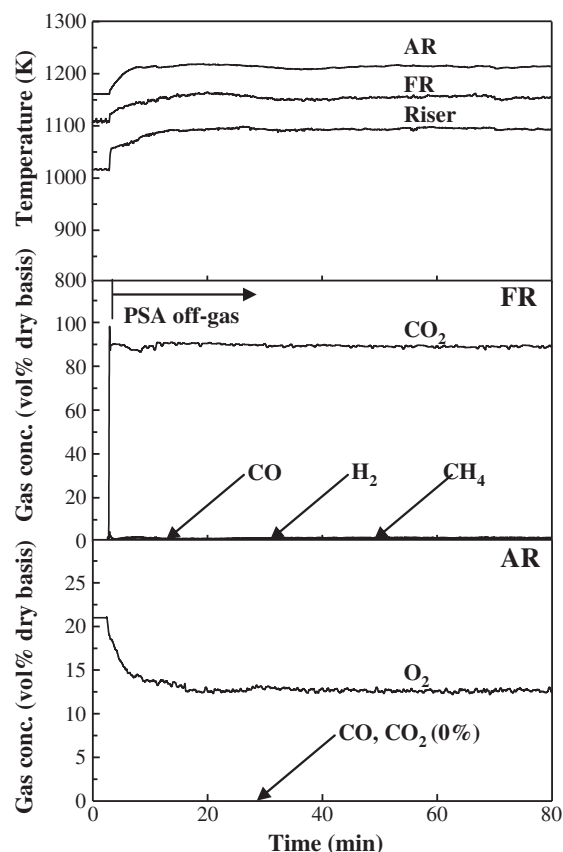


Fig. 6. Temperature and gas product distribution at the outlet of FR and AR during a typical experiment. Experimental test PSA-5:  $T_{FR} = 1153$  K,  $T_{AR} = 1223$  K, PSA off-gas = 100 vol.%,  $f_s = 13.4$  kg/h,  $\phi = 1.9$ .

capture efficiency of the chemical-looping combustor. Carbon deposition on particles could happen in the FR by methane decomposition (R5) and the carbon gasification reaction (R7). In the CLC continuous unit, carbon formation was evaluated by measuring CO and CO<sub>2</sub> concentrations at the outlet of the AR. As there was no gas leakage from the FR to AR, any carbon containing gas present in the AR outlet should come from solid carbon following the oxygen carrier particles. These gases were never detected in the AR in any test. Thus, no losses in CO<sub>2</sub> capture were produced by carbon transfer to the AR, reaching 100% CO<sub>2</sub> capture in the process.

#### 3.3.1. Effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio

The effect of oxygen carrier-to-fuel ratio on the combustion efficiency of the PSA off-gas was studied varying the fuel concentration in the gas fed to the fuel reactor. All of the other experimental conditions were maintained constant. Fig. 7(a) shows the effect of  $\phi$  on the combustion efficiency working with PSA-offgas as fuel, at 1103 K. These experiments correspond to tests PSA-1 to PSA-4. An increase in the  $\phi$  value, produces an increase in the combustion efficiency, due to the higher availability of oxygen in the FR. It can be observed that working at 1103 K it can be obtained a combustion efficiency of 100% at  $\phi$  values equal or higher than 4.

Fig. 8 shows the effect of  $\phi$  on the gas product concentration measured at the outlet of the FR working with PSA-offgas as fuel, with a FR temperature of 1103 K. It can be observed how an increase in the oxygen carrier to fuel ratio produced a decrease in the H<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> concentrations, due to the higher amount of oxygen in the reactor, and therefore the increase of the contribution of the reduction reactions (R1)–(R3)). As it can be seen, similar outlet concentrations of each gas were measured, indicating similar oxygen carrier reactivity with each gas. This fact agrees with the results



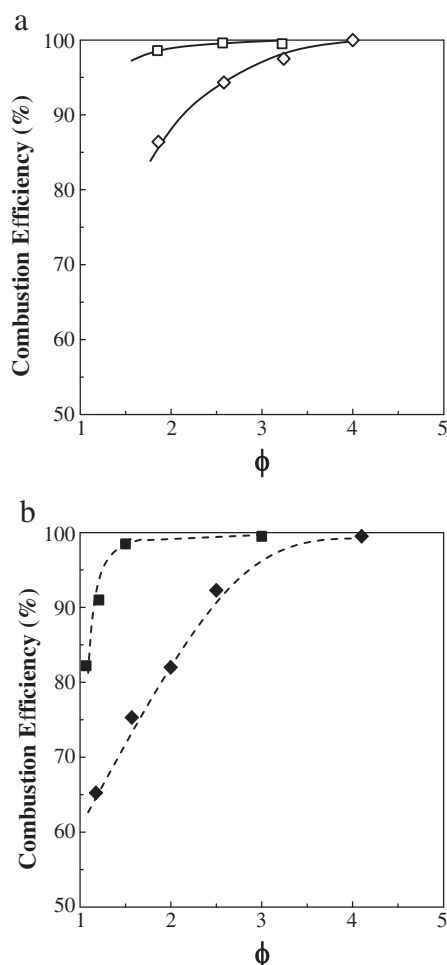


Fig. 7. Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the combustion efficiency working with PSA-offgas (a): 1153 K (□), 1103 K (◇) and with CH<sub>4</sub> (b): 1153 K (■), 1103 K (◆).

obtained in TGA, where it was found that the reactivity of the carrier with CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> was very similar.

### 3.3.2. Effect of the FR temperature

The effect of the FR temperature on the combustion efficiency was tested at 1153 K with PSA-offgas. These experiments correspond to

tests PSA-5 to PSA-7. Fig. 7(a) shows the experimental results obtained. It can be observed that an increase in the FR temperature produced an important increase in the combustion efficiencies as a consequence of higher oxygen carrier reactivity, as it could be seen in the results obtained with TGA. Therefore, full conversion of the PSA off-gas fuel can be reached with this OC working at 1153 K and  $\phi$  values higher than 2.

Fig. 8 also shows the effect of  $\phi$  on the gas product distribution at the outlet of the FR working with PSA-offgas as fuel at different temperatures. An important decrease in the unconverted gases can be observed when the FR temperature was increased to 1153 K. So it can be concluded that at 1153 K the oxygen carrier was enough reactive to fully convert CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> coming from a PSA off gas stream at values of  $\phi$  higher than 1.5.

### 3.3.3. Effect of the fuel composition

The effect of the fuel gas composition was studied using methane. Fig. 7(b) shows the effect of  $\phi$  on the combustion efficiency working with CH<sub>4</sub> as fuel, at 1103 K (tests M-1 to M-5) and at 1153 K (tests M-6 to M-9). As it can be seen when comparing Fig. 7(a) and (b) the combustion efficiency variation with  $\phi$  was very similar independently of the fuel gas used, although PSA-offgas has 43 vol.% of CO + H<sub>2</sub>, gases that react faster than methane [7,11,14,15,22] with Fe-based OC. Moreover, Fig. 7(b) shows the effect of the FR temperature on the combustion efficiency when CH<sub>4</sub> was used. An important increase in the combustion efficiency was observed. Similar results to those obtained with PSA-offgas independently of the FR temperature were found. So, it can be said that the fuel composition has low effect on the combustion efficiency using this OC and full conversion of CH<sub>4</sub> to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O can be obtained at  $\phi > 1.5$ .

Fig. 9 shows the effect of the oxygen carrier to fuel ratio on the gas product distribution measured at the outlet of the FR working with CH<sub>4</sub> as fuel, at 1103 and 1153 K respectively. A decrease in the value of  $\phi$  produces a decrease in the combustion efficiency due to an increase in the amount of unconverted gases at the outlet of the fuel reactor, i.e. CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and CO. However, H<sub>2</sub> and CO concentrations were very low. During the combustion of methane side reactions can occur, like the partial oxidation of methane (reaction R4), and the reforming reaction and water-gas shift equilibrium, which could generate variable amounts of CO and H<sub>2</sub>. Thermodynamic calculations were performed to check if the outgoing gases were in WGS equilibrium. The only unconverted fuel at equilibrium should be CO and H<sub>2</sub>. As the main unconverted gas at the exit of the FR was methane, it can be concluded that CH<sub>4</sub> reforming and partial oxidation was slow and

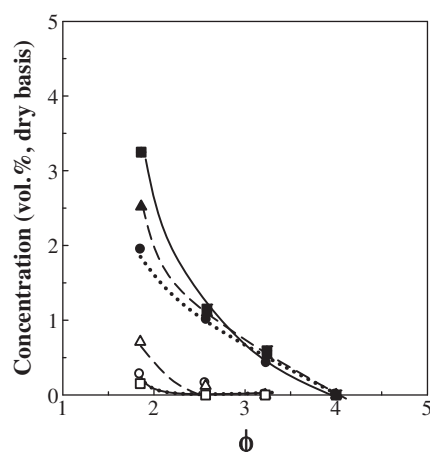


Fig. 8. Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the composition of outlet gas working with PSA-offgas at 1103 K: (■) CH<sub>4</sub>, (▲) CO, (●) H<sub>2</sub>, and at 1153 K: (□) CH<sub>4</sub>, (△) CO, (○) H<sub>2</sub>.

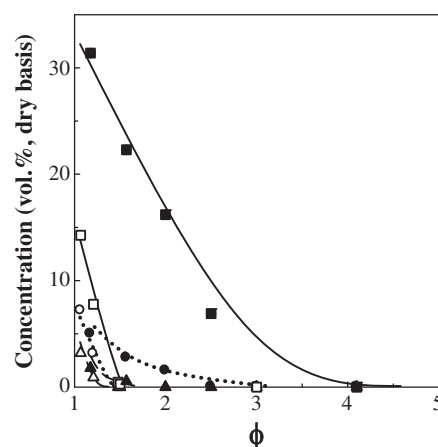


Fig. 9. Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the composition of outlet gas working with CH<sub>4</sub> as fuel at 1103 K: (■) CH<sub>4</sub>, (▲) CO, (●) H<sub>2</sub>, and at 1153 K: (□) CH<sub>4</sub>, (△) CO, (○) H<sub>2</sub>.

equilibrium in the gas phase was not reached in the experimental tests.

The use of a specific OC has important implications for a CLC system. The reactivity of the solids determines the solids inventory in the system. From the results obtained in this work, to reach full conversion of the fuel (both PSA-offgas or  $\text{CH}_4$ ) at 1103 K  $\phi$  values equal or higher than 4 were necessary. As it can be seen in Table 2, this corresponds to a solids inventory around 1100 kg/MW<sub>th</sub>. The amount of solids necessary for complete conversion of gas decreased with increasing the FR temperature. At 1153 K, the solids inventory necessary to reach full conversion of fuel was around 500 kg/MW<sub>th</sub>. These values are considerably lower than the ones obtained by Ortiz et al. [7], who estimated that the solids inventory needed to fully convert the PSA off-gas to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , using an Fe-based waste material as oxygen carrier would be around 1600 kg/MW<sub>th</sub> at 1153 K. Indeed, the values obtained in this work are much lower than the ones estimated by Abad et al. [19], who calculated a solids inventory of 1200 kg/MW<sub>th</sub> for a methane conversion of 99% at 1123 K using a synthetic Fe-based OC. Moreover, the differences in the amount of Fe metal necessary from these OC are also remarkable. On the basis of the amount of Fe in the solid particles per MW, the Fe inventory for the impregnated OC of this work was 10 times lower than the corresponding to the freeze granulated OC [19]. A Fe inventory of only 50 kg/MW<sub>th</sub> should be necessary to fully convert methane or PSA-offgas in a CLC system working at 1153 K and using the impregnated  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  OC of this work.

### 3.3.4. Oxygen carrier behavior

It is important that the OC can survive for long period of time in a CLC system. A total of 46 h at hot conditions, of which 40 h corresponded to combustion conditions, were carried out in continuous operation. A batch of particles of 1.2 kg was used without replacement or adding new material. During operation, different solid samples were taken from the cyclones and filters to study the variation in their physical and chemical properties with time. It must be pointed out that during the whole operation time, the oxygen carrier particles never showed agglomeration or defluidization problems.

Attrition and fragmentation of particles were also analyzed during the process. Particles elutriated from the fluidized bed reactors during operation were recovered in the cyclones and filters and weighted to determine the attrition rate. It was assumed as attrition those particles of size under 40  $\mu\text{m}$ . Fig. 10 shows the evolution with time of the attrition rate of the oxygen carrier during the whole operation in the continuous unit. The attrition rate was high during the first hours as a consequence of the rounding effects on the irregularities of the particles and because of the fines stuck to the particles during their preparation. However, the attrition rate after 20 h of operation stabilized at approximately 0.08 wt.%/h which remains roughly

constant up to the 46 h of operation. This attrition rate corresponds to a particle lifetime of 1250 h. Although the attrition rate measured during operation in the ICB-CSIC-g1 facility was higher than the one obtained in the batch fluidized bed reactor, higher gas velocities in the air reactor and the existence of a riser and a cyclone in the continuous unit must be taken into account.

The reactivity of the particles in the CLC unit seemed to be maintained constant for the whole tests. To confirm this fact, the reactivity of the used oxygen carrier particles at different operation times was analyzed by TGA. A gas composed of 15 vol.%  $\text{CH}_4$  and 20 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  for the reduction and air for the oxidation were used at 1223 K. Fig. 4(b) shows the conversion versus time for the reduction and oxidation reaction of the used particles. As can be seen, the reduction and oxidation reactivities of the oxygen carrier were similar to the fresh ones after its operation in the CLC continuous unit. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content of the used particles was also determined by complete reduction of the sample with hydrogen in TGA. The iron content in the oxygen carrier remains constant, maintaining the oxygen transport capacity of the material at 1.5%, as it was shown in Table 1.

The evolution of the textural and structural properties of the oxygen carrier was studied by different techniques. Table 1 shows the main properties of this batch of used oxygen carrier particles and were compared to those of fresh particles. A slightly decrease of the mechanical strength of the particles, from 1.5 N to 1.2 N was observed after operation at high temperatures. An oxygen carrier with high attrition and/or fragmentation of particles can be a problem during operation in CLC. Nevertheless, the attrition rate measured in the CLC system was stable and moderate.

The real density of the used particles presented a very slight increase. The carrier porosity slightly decreased and the BET surface area remains at low values after operation.

The powder XRD patterns showed the presence of hematite in the samples extracted from the air reactor which indicates that full oxidation of the oxygen carrier was performed. Iron aluminate,  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , was found in the reduced samples taken from the fuel reactor. No other iron phases than hematite and  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  were found in the different samples analyzed during operation coming from the fuel and air reactor. The fine particles recovered in the AR filters were composed of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the same proportion as in the fresh OC.

Some oxygen carrier particles were also analyzed by SEM–EDX. Fig. 11 shows SEM images of carrier particles, fresh and after operation. As shown in Fig. 11(a) and (b), the oxygen carrier particles exhibited an irregular shape and the general appearance of the used particles was similar to the fresh particles. No changes in the surface texture and the solid structure of the used particles were detected, compared to fresh particles; see Fig. 11(c) and (d). The iron distribution inside the particles was analyzed by EDX in some particles embedded in resin epoxy, cut, and polished. A uniform distribution of iron through the particles was found and there was no evidence of redistribution or migration during the redox cycles after comparing Fig. 11(g) and (h). Moreover, no signs of agglomeration were observed in SEM pictures of used particles, agreeing with the avoidance of defluidization problems in the CLC continuous unit.

## 4. Conclusions

A synthetic Fe-based oxygen carrier was used in a continuous CLC unit to burn a PSA tail gas in order to evaluate the SR–CLC process. The oxygen carrier was made by incipient hot impregnation using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as support and was first characterized by TGA and batch fluidized bed reactor to determinate the  $\text{CH}_4$ , CO and  $\text{H}_2$  reactivity and the fluidization behavior of the oxygen carrier.

Continuous operation in the CLC facility was performed during 46 h using a simulated PSA off-gas and methane as fuels. The effect of oxygen carrier-to-fuel ratio and of the reactor temperature on the combustion efficiency was analyzed.

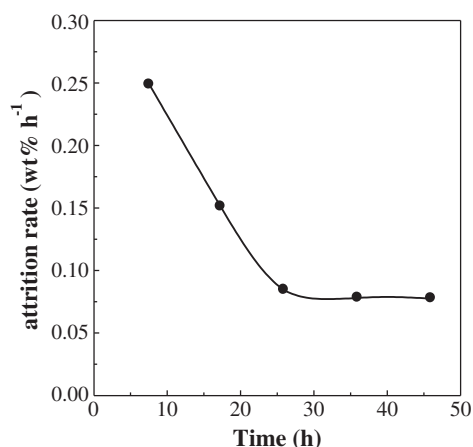
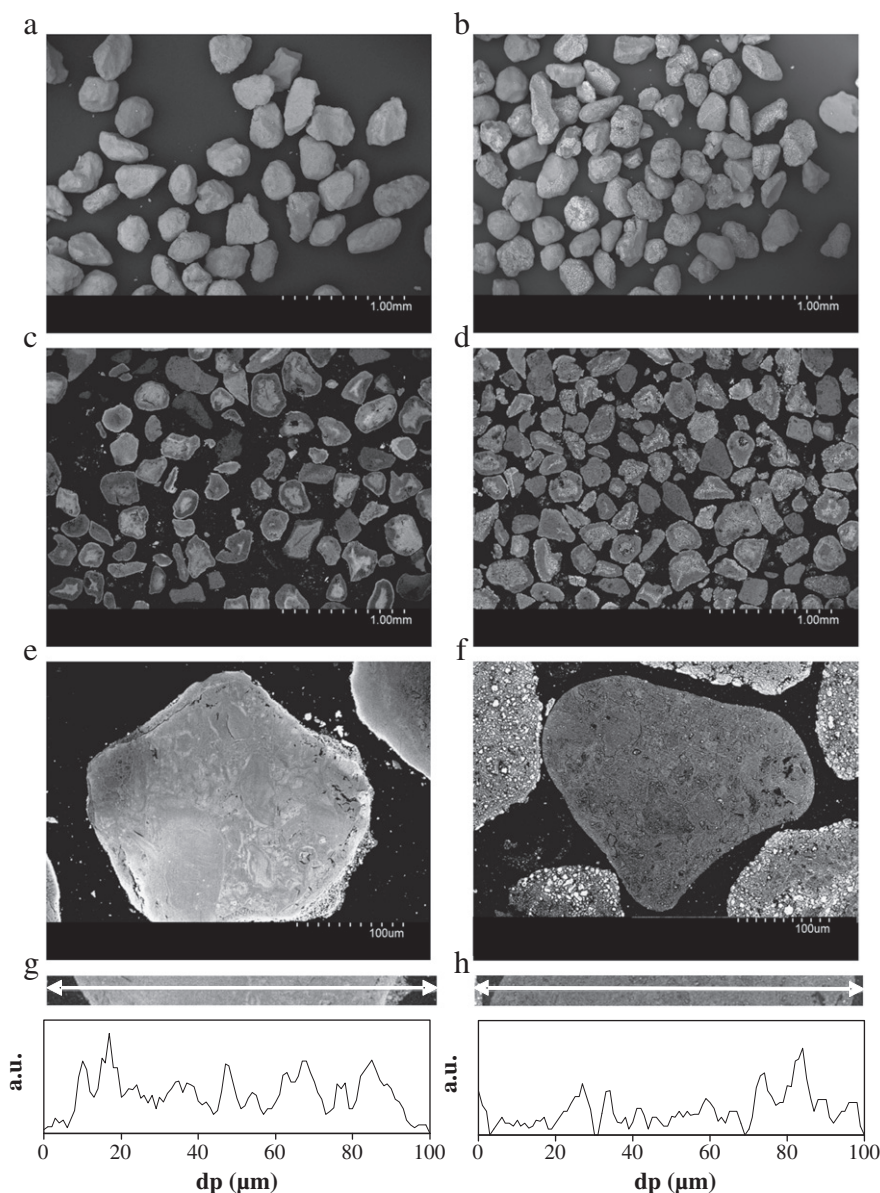


Fig. 10. Attrition rate versus time measured in the CLC unit.



**Fig. 11.** SEM–EDX images of the oxygen carrier particles both fresh (left) and after 46 h of operation in the CLC unit (right); (a) and (b) SE (secondary electrons) image of the particles; (c) and (d) BSE (back-scattering electrons) photograph of cross section of the particles; (e) and (f) BSE image of a cross section of a particle; (g) and (h) EDX line profile of Fe in a cross section of a particle.

TGA reactivity showed that the oxygen carrier exhibited very fast reduction and oxidation rates with all reacting gases. This fact revealed the improved  $\text{CH}_4$  reactivity of this Fe-based impregnated OC compared to other Fe-based materials found in the literature.

An oxygen carrier to fuel ratio  $> 1.5$  in the continuous CLC unit was needed to reach full combustion efficiencies working with a PSA-offgas at 1153 K. An important effect of the temperature of FR on the combustion efficiency was found. The needed oxygen carrier to fuel ratio at 1103 K increased up to 4 to reach full combustion efficiency. However, the fuel composition had a low effect on the combustion efficiency. The combustion efficiency variation with  $\phi$  was very similar for methane and PSA-offgas.

The oxygen carrier did not show any agglomeration, carbon deposition or defluidization problems after more than 46 h of continuous operation in the CLC facility. The attrition rate measured was stable and adequate for operation in a fluidized-bed reactor.

The solids inventory needed to reach full combustion of the fuel was around 500 kg/MW<sub>th</sub> for PSA-offgas or  $\text{CH}_4$  at 1153 K, which corresponds to a Fe inventory of 50 kg/MW<sub>th</sub>. These metal inventories

are much lower than those found with other Fe-based materials, both natural and synthetic. These results show the significant positive effect of using alumina as support on impregnated Fe-based OC. Therefore, the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier prepared by impregnation is suitable for burning a PSA tail gas for the  $\text{H}_2$  production with  $\text{CO}_2$  capture in the SR–CLC process.

### Acknowledgments

This work was partially supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) (CTQ2007-64400). M. Ortiz thanks Diputación General de Aragón for the F.P.I. fellowship. M.A. Pans thanks MICINN for the FPI fellowship.

### References

- [1] IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, <http://www.ipcc.ch2005>.
- [2] J.R. Rostrup-Nielsen, Production of synthesis gas, *Catalysis Today* 18 (1993) 305–324.

- [3] M. Rydén, A. Lyngfelt, A. Schulman, L.F. de Diego, J. Adánez, M. Ortiz, T. Pröll, J. Bolhàr-Nordenkamp, P. Kolbitsch, in: L.I. Eide (Ed.), Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formations – Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project, CPL Press, UK, 2009, (vol. 3, ch. 14).
- [4] M. Rydén, A. Lyngfelt, Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1271–1283.
- [5] H.R. Kerr, in: D. Thomas, S. Benson (Eds.), Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project, Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2005, (vol. 1, ch. 38).
- [6] S. Reddy, S. Vyas, Recovery of carbon dioxide and hydrogen from PSA tail gas, *Energy Procedia* 1 (2009) 149–154.
- [7] M. Ortiz, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, M.A. Pans, J. Adánez, Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion (SR–CLC) – use of an iron-based waste product as oxygen carrier using a PSA off-gas as fuel, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4370–4381.
- [8] J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J.M. Palacios, Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Energy & Fuels* 18 (2004) 371–377.
- [9] T. Mattisson, M. Johansson, A. Lyngfelt, Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles – application to chemical-looping combustion, *Energy & Fuels* 18 (2004) 628–637.
- [10] M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Investigation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for chemical-looping combustion, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 6978–6987.
- [11] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Celaya, Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 533–549.
- [12] P. Cho, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 668–676.
- [13] E. Jerndal, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Thermal analysis of chemical-looping combustion, *Chemical Engineering Research and Design* 84 (2006) 795–806.
- [14] H. Leion, A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jerndal, T. Mattisson, The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion, *Chemical Engineering Research and Design* 86 (2008) 1017–1026.
- [15] A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, A. Adánez, Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H<sub>2</sub>) for chemical-looping combustion, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1843–1853.
- [16] B. Corbella, J.M. Palacios, Titania-supported iron oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane, *Fuel* 86 (2007) 113–122.
- [17] P. Cho, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (3) (2006) 968–977.
- [18] M. Ryden, E. Cleverstam, M. Johansson, T. Mattisson, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Ce-, Ca-, or Mg-stabilized ZrO<sub>2</sub> as oxygen carrier for chemical-looping combustion using NiO as additive, *AIChE Journal* 56 (8) (2010) 2211–2220.
- [19] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, M. Johansson, The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor, *Fuel* 86 (2007) 1021–1035.
- [20] P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, A. Abad, C. Dueso, Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Fuel* 87 (2008) 2641–2650.
- [21] L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, P. Gayán, A. Abad, B.M. Corbella, J.M. Palacios, Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Fuel* 83 (2004) 1749–1757.
- [22] Final report. CACHET project (FP VI-019972).
- [23] J. Adánez, A. Cuadrat, A. Abad, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion, *Energy & Fuels* 24 (2010) 1402–1413.
- [24] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1981.





## **ARTÍCULO II**



# Use of chemically and physically mixed iron and nickel oxides as oxygen carriers for gas combustion in a CLC process<sup>☆</sup>

Miguel A. Pans<sup>1</sup>, Pilar Gayán<sup>\*</sup>, Alberto Abad<sup>1</sup>, Francisco García-Labiano<sup>1</sup>, Luis F. de Diego<sup>1</sup>, Juan Adánez<sup>1</sup>

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 28 February 2013

Received in revised form 6 May 2013

Accepted 17 May 2013

Available online 13 June 2013

### Keywords:

Chemical looping combustion

CO<sub>2</sub> capture

Oxygen carrier

Iron oxide

Nickel oxide

## ABSTRACT

Different bimetallic Fe–Ni-based OCs have been prepared and evaluated in a TGA, a batch fluidised bed reactor, and a continuous CLC unit in order to analyse the effect of NiO content on the CLC performance when CH<sub>4</sub> or a PSA-offgas was used as fuel. A set of experiments was conducted in continuous operation in a 500 Wth CLC unit, firstly working with a chemically mixed OC, with the iron and nickel oxides impregnated over the same alumina particle, and secondly working with a physical mixture of two impregnated Fe- and Ni-based OCs. The results were also compared with those obtained with an unmixed Fe-based OC. The effect on the combustion efficiency of different operating conditions, such as fuel composition, oxygen carrier to fuel ratio and fuel reactor temperature has been determined in the continuous unit. It was found that the use of a chemically mixed OC had a negative effect on the combustion efficiency since the formation of Fe–Ni compounds reduced the catalytic effect of Ni addition. On the other hand, a physically mixed OC with 2% of NiO increased significantly the combustion efficiency at low temperatures.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Climate change is among the largest environmental, social and economic challenge currently facing mankind. In so far as climate change is concerned, there is, today, overall consensus on the need to reduce greenhouse gas emissions globally by 50% by 2050. This represents a cut of at least 80% in the industrialized world. This will mean, from now until 2050, considerable re-organization of the way in which society works (work, transport, leisure, city planning, housing, electricity production). The sectors responsible for emission – power generation, industry, transport, buildings and construction – must all prepare the transition to a low-carbon economy [1]. CO<sub>2</sub> capture and storage technologies (CCS) have been identified as one of the options necessary to overcome the anthropogenic emissions [2]. Among the different technologies for CO<sub>2</sub> capture, the chemical-looping combustion (CLC) process was suggested as a worthy alternative to reduce the economic cost of CO<sub>2</sub> capture [3].

CLC involves combustion of fuels with an oxygen carrier (OC), generally a metal oxide and a binder, which transfers oxygen from the air to the fuel by means of its exchange between two different reactors,

avoiding in this way the direct contact between fuel and air. In conventional combustion the flue gas stream consists of carbon dioxide, steam and mostly nitrogen. Carbon capture in this combustion involves considerable energy for separating the CO<sub>2</sub> from the N<sub>2</sub>. In CLC, CO<sub>2</sub> separation is simply accomplished because the flue gas stream consists only of CO<sub>2</sub> and steam. By steam condensation, a pure CO<sub>2</sub> stream is produced. Therefore, CLC provides a sequestration ready CO<sub>2</sub> stream without the need for using costly gas separation techniques. Moreover, the net chemical reaction and energy release are similar to that of conventional combustion of the fuel.

A CLC system is generally composed of two interconnected fluidized bed reactors (Fig. 1) designated as air (AR) and fuel reactors (FR), where the solid metal oxide particles are circulated between the reactors. In the fuel reactor, the fuel gas (C<sub>n</sub>H<sub>2m</sub>) is oxidized to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O by a metal oxide (MeO) that is reduced to a metal (Me) or a reduced form of MeO. The FR is typically a bubbling or circulating bed. The metal or reduced oxide is further transferred into the air reactor where it is oxidized with air, and the material regenerated is ready to start a new cycle. The flue gas leaving the air reactor contains N<sub>2</sub> and unreacted O<sub>2</sub>. The exit gas from the fuel reactor contains only CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.

A large volume of knowledge on the CLC technology has been accumulated during recent years. CLC for gaseous fuels have successfully demonstrated in different CLC prototypes in the 10–140 kW<sub>th</sub> range using oxygen carriers based on nickel, cobalt, and copper oxides [4]. Many of the studies on CLC have focused on the development of appropriate oxygen carriers able to comply with the requirements imposed by the process. Tests with around 700 different materials based

<sup>☆</sup> This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-No Derivative Works License, which permits non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.

E-mail address: [pgayan@icb.csic.es](mailto:pgayan@icb.csic.es) (P. Gayán).

<sup>1</sup> Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.

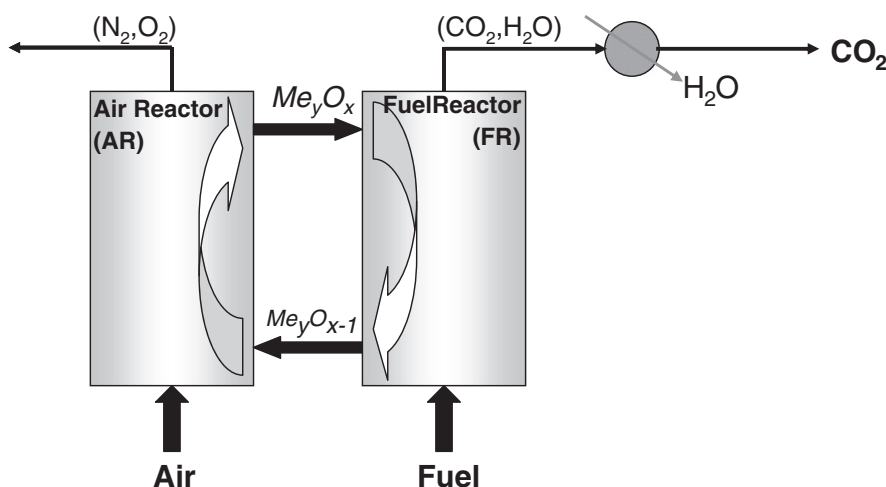


Fig. 1. Schematic diagram of CLC.

on transition metal oxides, mixed oxides, and low-cost materials have been reported [4].

An oxygen carrier for CLC should have the following properties: high fuel conversion to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ; high reduction and oxidation rates; low tendency to agglomeration, fragmentation and attrition; low possibility of deactivation by carbon deposition or sulphur compounds; easy preparation to reduce costs; and it would be desired that the oxygen carrier will be environmental friendly.

Because of its low cost and environmental compatibility, Fe-based OC is considered an attractive option for CLC application. Other chemical characteristics are advantageous for the use of Fe-based oxygen carriers: low tendency to carbon deposition [5] and no risk of sulphide or sulphate formation at any sulphur containing gas concentration or operating temperature [4]. However, an important disadvantage is its low reactivity with methane [5]. But, it was observed that during the combustion of methane side reactions may occur, like the reforming reaction or the water–gas shift reaction, which generate  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$ , gases which reacts faster with Fe-based oxygen carriers [5–7]. So, higher combustion efficiencies could be obtained increasing the reaction rate of the reforming reaction, and therefore, forcing the reaction to proceed via the intermediate products  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ .

During the last years, it has been found that the combination of different oxygen-carrier materials may result in positive synergy effects, taking advantage of the favourable characteristics of each of them [4]. Different methods have been reported on literature to produce mixed oxides, such as the simple mixing [8–13], the impregnation of a second active phase onto existing particles [14] or the direct preparation of a multiple active phase material [8,9,15–24]. Considering this and in order to improve the reactivity of the Fe-based carriers with methane, some authors mixed them with a small amount of a high reactive material. Ni-based oxygen-carriers have shown very high reactivity and good performance working at high temperatures (900–1100 °C). Several investigations [25,26] found that NiO particles reacted with  $\text{CH}_4$  through  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$  formation, because the metallic nickel formed on the particle surface enhanced the reforming of methane. The indication that nickel catalyzes the methane reforming and the fact that iron oxide reacts fast with  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$ , suggest that a combination of both types of oxides may show synergy effects with an increased overall rate of reaction with respect to iron. This may have great implication in terms of the cost and safety of oxygen carriers since nickel is more expensive than other metal oxides, and the use of Ni-based oxygen-carriers may require safety measures because of its toxicity.

Bimetallic oxygen carriers of Fe–Ni have been prepared by different researchers. Materials containing Ni and Fe with a spinel structure were tested in a TGA by Lambert et al. [27]. They found that impregnating

NiO on a spinel material increased both oxygen-carrier capacity and reactivity of the resulting material. Lagerbom et al. [28] tested in a TGA a bimetallic Fe–Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen-carrier and observed that addition of NiO to  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  particles improved the activity but decreased the mechanical strength. Son and Kim [22] carried out experiments in a continuous CFB using different Fe–Ni/bentonite particles. They found that the reactivity of the oxygen-carrier particles increased with increasing NiO content. The optimum ratio of NiO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was found to be 3 (NiO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \times 75:25$ ). In addition to mixed oxides with the spinel structure and bimetallic oxygen-carriers, other more complex metal oxides with perovskite structure have been proposed to be used as oxygen-carriers for the CLC process [29]. However, long-term chemical and mechanical properties of perovskite particles are largely unknown and further investigation with these new materials is needed to know its behaviour in continuous fluidized-bed reactors.

The addition of Ni-based particles in a bed of Fe-based particles has also been investigated. Several studies were performed with the addition of certain amount of nickel oxide using different experimental configurations as fixed bed [8], batch fluidized-bed reactor [10–12], 300  $\text{W}_{\text{th}}$  circulating fluidized-bed reactor [13] and 500  $\text{W}_{\text{th}}$  unit [9]. Johansson et al. [10] found that a bed of iron oxides with only 3 wt.% nickel oxide was sufficient to give a very high  $\text{CH}_4$  conversion. In addition, these researchers showed that the mixed-oxide system produced significantly more  $\text{CO}_2$  than the sum of the metal oxides that run separately, thus giving evidence of the synergy in using nickel oxide together with iron oxide. Very similar findings were also observed by Ryden et al. mixing NiO60– $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  either in a bed of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 60– $\text{MgZrO}_2$  [12], in a bed of ilmenite [13] or waste products from the steel industry [11]. Ortiz et al. [9] reported an increase in the combustion efficiency in a continuous 500  $\text{W}_{\text{th}}$  CLC prototype using PSA-offgas as fuel. Moghtaderi and Song [30] carried out a theoretical analysis of the kinetic parameters when physically mixed-metal oxides are used. No clear effect on the resulting kinetics of the mixture was achieved.

So, physical and chemical addition of Ni to a Fe-based OC has been previously investigated in the literature. However, a comparison between both Ni addition methods was never carried out before. So, this work studies the effects of Ni addition over a Fe-based OC that has been evaluated and compared using two different strategies: the chemical and the physical mixtures. Thus, different bimetallic OCs have been prepared by impregnation on an alumina support and evaluated in a TGA and batch fluidized bed reactor to analyse the effect of NiO content on the reactivity and gas product distribution. Moreover, a physically mixed OC, using a Fe-based and a Ni-based OC, was also evaluated in the combustion of fuel gases.

The effect of this Ni addition on the combustion efficiency was analysed in a 500 W<sub>th</sub> CLC continuous unit using different combustion gases and operating conditions (temperature, oxygen carrier to fuel ratio and fuel composition). A first set of experiments were conducted working with a chemically mixed OC, with the iron and nickel oxides impregnated over the same alumina particle. A second set of experiments were performed working with a physical mixture of two impregnated Fe- and Ni-based OCs. The results were also compared with those obtained by the authors [31] with a highly reactive unmixed Fe-based OC developed and tested in a continuous CLC unit.

## 2. Experimental section

### 2.1. Oxygen carrier materials

The behaviour of several chemically mixed Fe–Ni oxygen carriers was analysed in this work together with a physically mixed Fe–Ni OC, using a Fe-based and a Ni-based OC. Fe-based OC was prepared by incipient wetness impregnation over commercial  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Puralox NWA-155, Sasol Germany GmbH) particles of 0.1–0.32 mm with density of 1.3 g/cm<sup>3</sup> and porosity of 55.4%. The details of the preparation of the Fe-based OC have been described elsewhere [31]. Ni-based OC was prepared over  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (obtained by calcination of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1150 °C during 2 h) particles of 0.1–0.32 mm with density of 2.0 g/cm<sup>3</sup> and porosities of 47.3% respectively. The details of the preparation of the Ni-based OC have been described elsewhere [32].

Bimetallic oxides were prepared by applying successive impregnation steps after the iron impregnation, followed by calcination at 550 °C in air atmosphere for 30 min, with a nickel nitrate solution in the exact concentration to produce carriers with different Fe:Ni ratios from 1.4 to 10. Finally the particles were sintered at 950 °C in air atmosphere for 1 h.

Table 1 shows the different oxygen carriers prepared. The samples were designated with the chemical symbols referred to the active metal oxides followed by their weight content and an indication of the mixture: WM refers to without mixed OC, CM is used for the chemical mixed bimetallic OC and PM is used for the Fe–Ni OC made by a physical mixture of the unmixed Fe–OC and the Ni–OC.

### 2.2. Oxygen carrier characterization

Several techniques have been used to characterize physically and chemically the fresh and after-used oxygen carrier particles. The metal active content for the CLC process was determined by complete reduction of the sample with hydrogen in TGA at 950 °C.

The oxygen transport capacity,  $R_{OC}$ , was calculated assuming that Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is reduced to FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO to Ni in the CLC process.

The force needed to fracture a particle was determined using a Shimpo FGN-5X crushing strength apparatus. The mechanical strength was taken as the average value of at least 20 measurements. The real density of the particles was measured with a Micromeritics AccuPyc II 1340 helium pycnometer. The surface area of the oxygen carrier was determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K in a Micromeritics ASAP-2020 (Micromeritics Instruments Inc.), whereas the pore volume was measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33. The identification of crystalline chemical species was carried out by powder X-ray diffractometer Bruker AXS graphite monochromator. The chemically mixed Fe–Ni oxygen carrier particles were also analysed in a scanning electron microscope (SEM) ISI DS-130 coupled to an ultra thin window PGT Prism detector for energy-dispersive X-ray (EDX) analysis.

### 2.3. Reactivity tests in TGA

The reactivity of the different oxygen carriers was determined in a TGA, CI electronics type, described elsewhere [33]. For the experiments, the oxygen carrier was loaded in a platinum basket and heated to the set operating temperature in air atmosphere. After weight stabilization, the experiment was started by exposing the oxygen carrier to alternating reducing and oxidizing conditions. To avoid mixing of combustible gas and air, nitrogen was introduced for 2 min after each reducing and oxidizing period.

The reactivity of the oxygen carrier was determined with different reducing gases: CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> at different temperatures. The gas composition was 15 vol.% of the reducing gas. In the experiments with CH<sub>4</sub>, 20 vol.% H<sub>2</sub>O was introduced to avoid carbon formation by methane decomposition. Steam was incorporated to the gas stream by bubbling

**Table 1**  
Main characteristics of the oxygen carriers.

		Fe15-WM	Fe15Ni2-CM	Fe15Ni5-CM	Fe15Ni12-CM	Ni18-WM
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup> (wt.%)	15.2	15.5	14.9	14.2	—
	NiO <sup>a</sup> (wt.%)	—	2	5	12.3	18
	Oxygen transport capacity <sup>b</sup> (%)	1.5	2	2.5	4.1	3.9
	Crushing strength (N)	2.5	1.8	2.0	2.7	4.1
	Real density (g/cm <sup>3</sup> )	3.9	3.9	3.8	4.2	4.3
	Porosity (%)	50.5	51.8	48.4	45.6	42.5
	Specific surface area, BET (m <sup>2</sup> /g)	39.1	44.2	56.3	19.9	7.0
<b>XRD</b>						
	Fresh	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
TGA	Oxidation	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—
	Reduction	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeNi <sub>3</sub> <sup>c</sup>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeNi <sub>3</sub> <sup>c</sup>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeNi <sub>3</sub> <sup>c</sup>	—
Batch	Oxidation	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	—
	Reduction	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeNi <sub>3</sub> <sup>c</sup>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeNi <sub>3</sub> <sup>c</sup>	—
CLC facility	Particles from AR	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
	Particles from FR	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	—	—	—

<sup>a</sup> Determined by TGA.

<sup>b</sup> Including Fe and Ni contents.

<sup>c</sup> Minor amounts.

through a water containing saturator at the selected temperature to reach the desired water concentration. Similarly, 20 vol.% CO<sub>2</sub> was introduced together with CO to avoid carbon formation by the Boudouard reaction. In all cases, nitrogen was used to balance. For oxidation reaction, 100% air was used as reacting gas. The effect of temperature on the reactivity of the OCs was evaluated using the different fuel gases at 830 and 950 °C. The conversion of solids for the reduction reaction was calculated as:

$$X_r = \frac{m_{ox} - m}{R_{OC} m_{ox}} \quad (1)$$

being  $m_{ox}$  the mass of the fully oxidized solids,  $m$  the instantaneous mass of the sample and  $R_{OC}$  the oxygen transport capacity of solids for the transformation between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + NiO/Ni, given in Table 1. The conversion for the oxidation reaction was calculated as  $X_o = 1 - X_r$ .

#### 2.4. Fluidized bed reactor

Several reduction–oxidation multicycles were carried out in a batch fluidized bed reactor to know the gas product distribution during reaction and the fluidization behaviour of the carrier. The experimental set-up has been described elsewhere [31].

The tests were carried out at 950 °C with an inlet superficial gas velocity into the reactor of 10 cm/s. The composition of the gas was 25 vol.% CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub> during reduction and 10–15 vol.% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> during oxidation. The reduction periods were varied between 60 and 300 s. The oxidation periods necessary for complete oxidation varied between 600 and 1200 s. To avoid mixing of CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> was introduced for two minutes after each reducing and oxidizing periods. The fluidized bed was fed with 260–300 g of oxygen carrier with a particle size of 0.1–0.3 mm.

The conversion of the oxygen carriers as a function of time during the reduction and oxidation periods was calculated from the gas outlet concentrations by the equations:

##### Reduction

$$X_{red} = \int_{t_0}^{t_{red}} \frac{Q_{out}}{n_0 P_{tot}} (2P_{CO_2,out} + P_{CO,out} + P_{H_2O,out}) dt \quad (2)$$

$$Q_{out} = Q_{in} \left( \frac{P_{N_2,in}}{P_{N_2,out}} \right) = Q_{in} \left( \frac{P_{N_2,in}}{(1 - P_{CH_4,out} - P_{CO_2,out} - P_{CO,out} - P_{H_2,out} - P_{H_2O,out})} \right) \quad (3)$$

##### Oxidation

$$X_{oxi} = \int_{t_0}^{t_{oxi}} \frac{2Q_{out}}{n_0 P_{tot}} \left( \frac{Q_{in}}{Q_{out}} P_{O_2,in} - P_{O_2,out} - 1/2 P_{CO,out} - P_{CO_2,out} \right) dt \quad (4)$$

$$Q_{out} = \frac{Q_{in} (1 - P_{O_2,in})}{(1 - P_{CO_2,out} - P_{CO,out} - P_{O_2,out})} \quad (5)$$

where  $X_i$  is the conversion of the oxygen carrier,  $Q_{in}$  is the molar flow of the gas coming into the reactor,  $Q_{out}$  is the molar flow of the gas leaving the reactor,  $P_{tot}$  is the total pressure,  $P_{i,in}$  is the partial pressure of gas  $i$  incoming to the reactor,  $P_{i,out}$  is the partial pressure of gas  $i$  exiting the reactor,  $n_0$  are the moles of oxygen which can be removed from fully oxidized oxygen carrier, and  $t$  is the time. The last terms in Eq. (4) take into account the formation of CO and CO<sub>2</sub> during the oxidation period due to the oxidation of C coming from the decomposition of CH<sub>4</sub> in the reduction period.

The back-mixing in the system, which was illustrated by the transient changes in gas concentration during the first seconds of reaction, was considered in order to obtain the actual concentration of the gases in the bed. The correction was done using a method of deconvolution that takes into account the gas residence time distribution in the system [34].

#### 2.5. ICB-CSIC-g1 facility

Fig. 2 shows a schematic diagram of the continuous atmospheric CLC facility used in this work, which was designed and built at Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). The pilot plant was basically composed of two interconnected fluidized-bed reactors—the air and fuel reactors, a riser for solids transport from the air reactor to the fuel reactor, a solid valve to control the solids flow rate fed to the fuel reactor, a loop seal and a cyclone. This design allowed the variation and control of the solid circulation flow rate between both reactors.

In the FR (1) the oxygen carrier particles are reduced by the fuel. Reduced oxygen carrier particles overflowed into the AR (3) through a U-shaped fluidized bed loop seal (2), to avoid gas mixing between fuel and air. The oxidation of the carrier took place at the AR. Secondary air could be introduced at the top of the bubbling bed to help particle entrainment. N<sub>2</sub> and unreacted O<sub>2</sub> left the AR passing through a high-efficiency cyclone (5) and a filter (9) before the stack. The oxidized solid particles recovered by the cyclone were sent to a solids reservoir setting the oxygen carrier ready to start a new cycle. In addition, these particles avoid the leakage of gas between the FR and the riser. The regenerated oxygen carrier particles returned to the FR by gravity from the solids reservoir through a solids valve (7) which controlled the solids circulation flow-rate entering the FR. A diverting solids valve (6) located below the cyclone allowed the measurement of the solids flow rates at any time. Fine particles produced by fragmentation/attrition in the plant were recovered in the filters that were placed downstream of the FR and AR. The gas outlet streams of the FR and AR were drawn to respective on-line gas analysers to get continuous data of the gas composition. Detailed information about this experimental facility was described elsewhere [31].

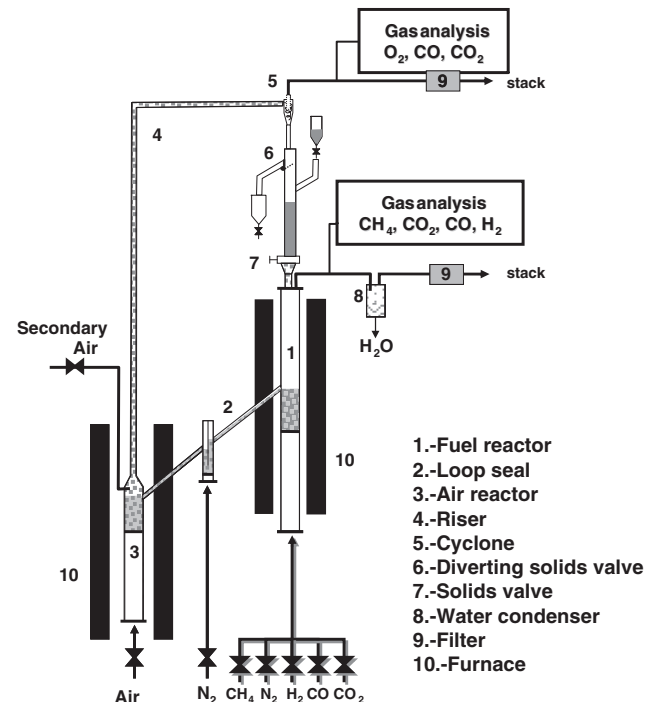


Fig. 2. Schematic diagram of the ICB-CSIC-g1 facility.



The total solids inventory in the system was about 1.2 kg of solid material. The temperature in the air reactor was always kept constant at about  $950 \pm 15$  °C. The inlet flow of fuel was  $170 \text{ NI h}^{-1}$ , which corresponds to an inlet gas velocity in the fuel reactor of  $10 \text{ cm s}^{-1}$ . The inlet air flow in the AR was  $720 \text{ NI h}^{-1}$  as primary air, ( $46 \text{ cm s}^{-1}$  at  $900$  °C), and  $150 \text{ NI h}^{-1}$  as secondary air. Nitrogen was used to fluidize the bottom loop seal ( $37.5 \text{ NI h}^{-1}$ ).

The effect of NiO addition on a Fe-based OC was analysed working with a chemically mixed Fe–Ni oxygen carrier (Fe15Ni2-CM), with both metals impregnated on the same alumina particle, and with a physically mixed Fe–Ni OC (Fe15Ni2-PM), adding a small amount of a Ni-based OC to the Fe-based OC bed to obtain a mixed OC with similar NiO content than the chemically mixed one (but maintaining constant the solids inventory in the system). The results obtained with the chemically and physically mixed OCs were compared with those obtained previously in the same facility using an unmixed Fe-based OC (Fe15-WM) [31].

Two different fuel gases were used with all the OCs, methane and a simulated PSA-offgas stream. The PSA-offgas was used in order to know the potential of the materials as oxygen carriers for a steam reforming process coupled with a CLC system (SR-CLC) [31,35]. The gas composition of the PSA-offgas was determined to be 12 vol.% of  $\text{CH}_4$ , 18 vol.% of  $\text{CO}$ , 25 vol.% of  $\text{H}_2$  and 45 vol.% of  $\text{CO}_2$  taken from the final report of CACHET project (FP VI-019972) [36].

Table 2 shows a summary of the different operating conditions used in the experiments conducted with both fuels. In the test series of experiments carried out with both fuels, the fuel reactor temperature, the fuel flow, the solids circulation rate and the power of the plant varied.

The oxygen carrier-to-fuel ratio ( $\phi$ ) was defined by Eq. (6), as:

$$\phi = \frac{F_{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}}}{bF_{\text{Fuel}}} \quad (6)$$

$F_{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}}$  being the molar flow rate of the iron and nickel oxide and  $F_{\text{Fuel}}$  is the inlet molar flow rate of the fuel in the FR. Parameter  $b$  is the stoichiometric coefficient of the fuel gas mixture, calculated in Eq. (7) as:

$$b = \frac{4x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2}} \quad (7)$$

Thus, the oxygen carrier-to-fuel ratio ( $\phi$ ) was defined as the ratio between the oxygen supplied and the oxygen needed to stoichiometrically react with the fuel flow. A value of the  $\phi$  ratio equal to unity means that the oxygen supplied by the solids is exactly the stoichiometric oxygen to fully convert the fuel gas to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .

To analyse the effect of the  $\phi$  ratio, the experiments were carried out varying the flow of the fuel, but maintaining roughly constant the solids circulation flow-rate in each set of experiments. To maintain the total flow of gas entering to the fuel reactor, the corresponding flow of nitrogen was added in every case. Under all operating conditions, the ratio of the constituent gases of the PSA off-gas, i.e.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  was maintained constant. When the flow of the fuel was varied, the air to fuel ratio, the solids inventory per  $\text{MW}_{\text{th}}$  ( $m_{\text{FR}}$ ) and the gas concentration were varied simultaneously.

To analyse the effect of FR temperature on combustion efficiency the experiments were carried out at two different FR temperatures, 830 and 880 °C.

To evaluate the behaviour of the oxygen carrier during the combustion tests, the combustion efficiency  $\eta_c$ , defined in Eq. (8), was used as a key parameter. The combustion efficiency ( $\eta_c$ ) was defined as the ratio of the oxygen consumed by the gas leaving the FR to that consumed by the gas when the fuel is completely burnt to  $\text{CO}_2$  and

**Table 2**

Operating conditions and main data for the experiments carried out in the ICB-CSIC-g1 facility using  $\text{CH}_4$  and PSA-offgas as fuels.

Test	Fuel gas <sup>a</sup> (vol.%)	$T_{\text{FR}}$	$f_s$ (kg/h)	$\phi$	Power ( $\text{W}_{\text{th}}$ )
<b>Fe15Ni2-CM</b>					
<b><math>\text{CH}_4</math></b>					
M-1	25.0	830	11.2	1.8	430
M-2	14.9	830	11.2	3.1	250
M-3	10.0	830	11.2	4.6	168
M-4	29.4	880	13.9	1.8	533
M-5	25.0	880	13.9	2.3	417
M-6	20.0	880	13.9	2.9	331
M-7	14.9	880	13.9	3.8	253
M-8	10.0	880	13.9	5.7	168
<b>PSA-offgas</b>					
PSA-1	100.0	830	13.4	2.4	436
PSA-2	72.1	830	13.4	3.3	317
PSA-3	57.5	830	13.4	4.2	249
PSA-4	41.1	830	13.4	5.8	181
PSA-5	100.0	880	13.4	2.4	436
PSA-6	72.1	880	13.4	3.3	317
PSA-7	57.5	880	13.4	4.4	238
PSA-8	41.1	880	13.4	6.2	169
<b>Fe15Ni2-PM</b>					
<b><math>\text{CH}_4</math></b>					
M-9	29.4	830	10.4	1.3	496
M-10	25.0	830	10.4	1.4	461
M-11	19.9	830	10.4	1.8	358
M-12	14.5	830	10.4	2.6	248
M-13	29.4	880	11.4	1.4	505
M-14	25.0	880	11.4	1.5	471
M-15	19.9	880	11.4	2.0	353
M-16	15.8	880	11.4	2.6	272
<b>PSA-offgas</b>					
PSA-9	100.0	830	9.3	1.5	437
PSA-10	70.5	830	9.3	2.1	312
PSA-11	57.5	830	9.3	2.6	252
PSA-12	44.3	830	9.3	3.4	193
PSA-13	33.7	830	9.3	4.4	149
PSA-21	100.0	880	11.4	1.8	447
PSA-22	70.5	880	11.4	2.6	309
PSA-23	57.5	880	11.4	3.2	251
PSA-24	44.3	880	11.4	4.1	196
PSA-25	33.7	880	11.4	5.4	149
<b>Fe15-WM</b>					
<b><math>\text{CH}_4</math></b>					
M-17	35	830	13.5	1.2	597
M-18	25	830	13.5	1.6	447
M-19	19.9	830	13.5	2.0	358
M-20	15.5	830	13.5	2.5	286
M-21	10	830	13.5	4.1	175
M-22	36.8	880	13.9	1.1	670
M-23	35	880	13.9	1.2	614
M-24	29.4	880	13.9	1.5	491
M-25	14.5	880	13.9	3.0	246
<b>PSA-offgas</b>					
PSA-26	100	830	13.5	1.9	429
PSA-27	72.1	830	13.5	2.6	313
PSA-28	57.5	830	13.5	3.2	255
PSA-29	45.9	830	13.5	4.0	204
PSA-30	100	880	13.4	1.9	425
PSA-31	72.1	880	13.4	2.6	311
PSA-32	57.5	880	13.4	3.2	253

<sup>a</sup>  $\text{N}_2$  to balance.

$\text{H}_2\text{O}$ . So, the ratio gives an idea about how the CLC operation is close or far from the full combustion of the fuel, i.e.  $\eta_c = 100\%$ .

$$\eta_c = \frac{(2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{out}} F_{\text{out}} - (2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}})_{\text{in}} F_{\text{in}}}{(4x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2})_{\text{in}} F_{\text{in}}} 100. \quad (8)$$

$F_{\text{in}}$  being the molar flow of the inlet gas stream,  $F_{\text{out}}$  the molar flow of the outlet gas stream, and  $x_i$  the molar fraction of the gas in the inlet or outlet gas stream.

### 3. Results and discussion

The behaviour of several chemically mixed Fe–Ni oxygen carriers was analysed in this work together with a physically mixed Fe–Ni OC, using a Fe-based and a Ni-based OC.

Table 1 shows the physical and chemical characteristics of the fresh OCs. As it can be seen, the NiO content affects the properties of the materials. The higher the NiO content, the higher the density and mechanical strength of the oxygen carriers prepared by impregnation and the lower the porosity and the superficial area.

XRD patterns of the fresh oxygen carriers showed the phase transformation of the alumina support during the calcination step and the formation of nickel aluminium spinel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) and nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) compounds for the nickel oxide. Moreover, in Fig. 3 SEM images of the fresh chemically mixed Fe–Ni OC particles are shown. The oxygen carrier particles exhibited an irregular shape, since impregnation of porous alumina particles has been carried out. The iron and nickel distributions inside the particles were also analysed by EDX in some particles embedded in resin epoxy, cut, and polished. A uniform distribution of iron and nickel through the particles was found.

#### 3.1. Reactivity in TGA

The different samples of chemically mixed OCs were first characterized by TGA, in order to know their reactivity with different fuel gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ ), since methane and PSA-offgas (a mixture of  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$ ) were used as fuel in the continuous unit. The influence of the temperature was also studied.

For Fe-based oxygen carriers, different reduction reactions are possible depending on the reducing gas composition and temperature. For the data presented here, it was assumed that the weight variations observed in the TGA were mainly associated with the transformation  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . This assumption was confirmed by the results obtained by the XRD patterns, as it can be seen in Table 1, which shows that the final reduced form in the experiments carried out using  $\text{CH}_4$  was the form  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Fig. 4 shows the reduction and oxidation reactivities at 950 °C using  $\text{CH}_4$  as reduction gas and air for oxidation for the chemically mixed OCs, together with the Fe15-WM and the Ni18-WM OCs for comparison purposes. As it can be seen, the effect of Ni addition on the bimetallic OC is negative, as higher amount of Ni in the mixed

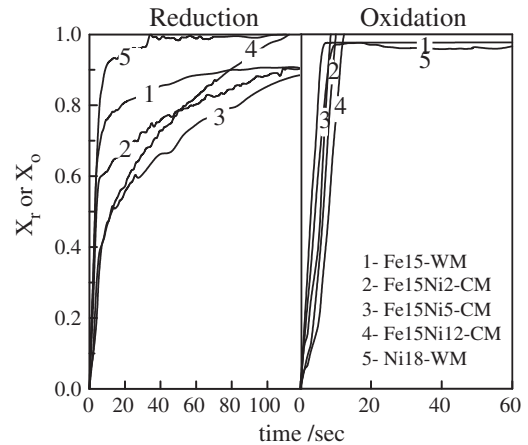


Fig. 4. Effect of NiO addition on the reactivity of the different oxygen carriers at 950 °C. Reduction: 15%  $\text{CH}_4 + 20\% \text{H}_2\text{O}$ . Oxidation: air.

OC implies lower reactivity of the OC. These results can be explained by the formation of a Fe–Ni spinel compound in the bimetallic OCs with lower methane reactivity than the corresponding to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and NiO [37], as it could be seen in Table 1. XRD patterns show the formation of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  in the oxidation state and  $\text{FeNi}_3$  in the reduced state in all the bimetallic OCs. This fact may lead to a solid conversion higher than 1, since it was assumed that the total iron content is reduced only to  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  using  $\text{CH}_4$  as fuel gas.

The Fe15-WM and the Ni18-WM OCs had been previously confirmed as high oxygen carriers for fuel gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ ), [31,32], as it can be seen in Fig. 4.

In spite of the formation of Fe–Ni compounds, the oxidation reactivities for all the bimetallic OC were high and very similar to the Fe15-WM OC, as it can be seen in Fig. 4.

The effect of the fuel gas was analysed for the bimetallic OCs using  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$  in the TGA. Fig. 5 shows the reduction and oxidation conversions versus time curves obtained using  $\text{H}_2$  as reacting gas, and air for the oxidation at 950 °C and for the Fe15-WM. As it can be seen, very high reactivities were obtained with all carriers. It must be pointed out that using  $\text{H}_2$  different reduction states can be reached depending on the ratios  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  used [38]. In the TGA conditions used

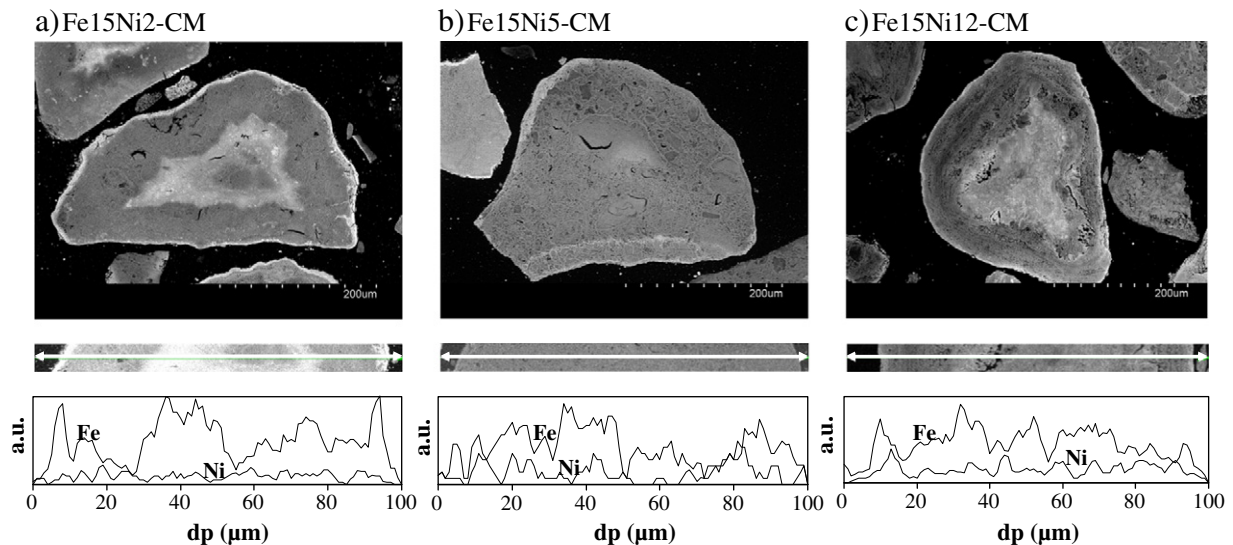


Fig. 3. SEM–EDX images of the chemically mixed Fe–Ni oxygen carrier particles; a) Fe15Ni2-CM; b) Fe15Ni5-CM; c) Fe15Ni12-CM.



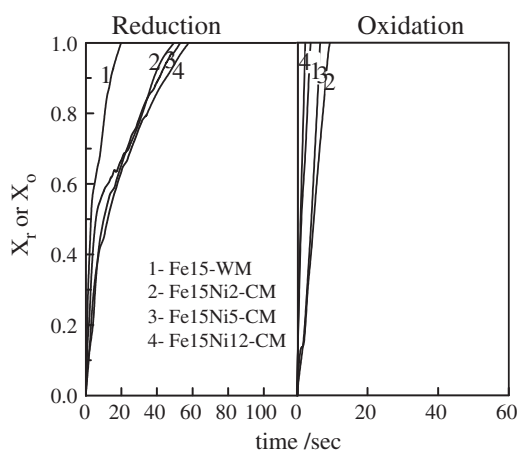


Fig. 5. Effect of NiO addition on the reactivity of the different oxygen carriers at 950 °C. Reduction:15% H<sub>2</sub>. Oxidation:air.

in this work, reduction up to Fe<sup>0</sup> could be reached. Comparing with the values obtained with CH<sub>4</sub> as reacting gas, it can be seen that higher reactivity was obtained working with H<sub>2</sub> with all carriers.

Fig. 6 shows the reactivity curves for the mixed OCs and for the Fe15-WM, using CO as reacting gas at 950 °C. Similar results to CH<sub>4</sub> were obtained for the effect of Ni content on the reactivity: higher NiO content implies lower reactivity of the mixed OC. Comparing Figs. 4, 5 and 6, it can be seen that the highest reactivities were obtained with H<sub>2</sub> as reacting gas, followed by CH<sub>4</sub>. The lowest reactivities were observed working with CO as reacting gas. These results agree with the ones obtained by Abad et al. [38] and Dueso et al. [39], who found the highest reactivities working with H<sub>2</sub> and the lowest with CO using Ni-based oxygen carriers. In all cases, lower reactivities were achieved with those OCs with higher Ni contents.

The effect of temperature on the reactivity of the OCs was evaluated using the different fuel gases at 830 and 950 °C. Fig. 7 shows the reactivities obtained with CH<sub>4</sub> as reacting gas at the low temperature for all the bimetallic OCs. As it can be seen comparing Figs. 4 and 7 an important effect of the reduction temperature was observed for the bimetallic OCs, especially as Ni content increases. This effect is due to the formation of Ni based compounds, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, with a slower reactivity than NiO [40,41].

Thus, the bimetallic OCs used in this work need high operation temperatures, about 950 °C, to have reactivities as high as to the unmixed Fe15-WM, specially working with CO, and CH<sub>4</sub> as fuel gases.

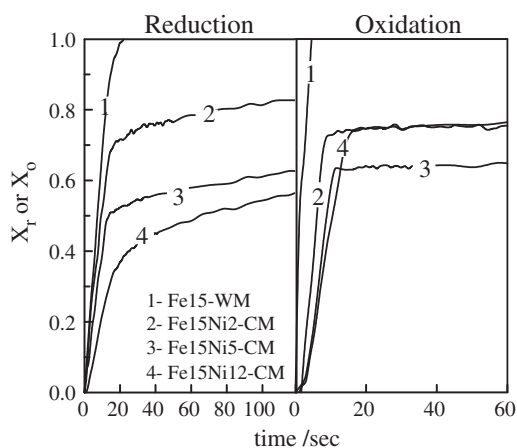


Fig. 6. Effect of NiO addition on the reactivity of the different oxygen carriers at 950 °C. Reduction:15%CO + 20% CO<sub>2</sub>. Oxidation:air.

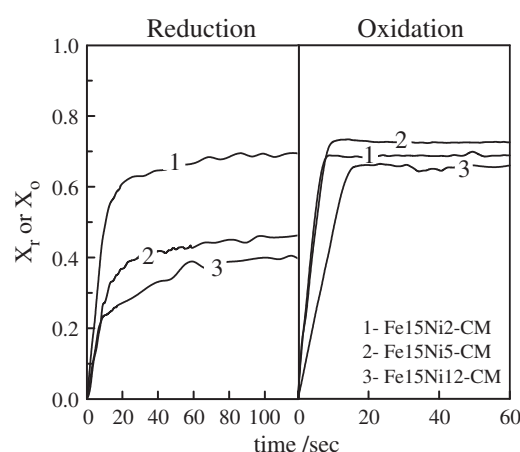


Fig. 7. Effect of NiO addition on the reactivity of the different oxygen carriers at 830 °C. Reduction:15%CH<sub>4</sub> + 20% H<sub>2</sub>O. Oxidation:air.

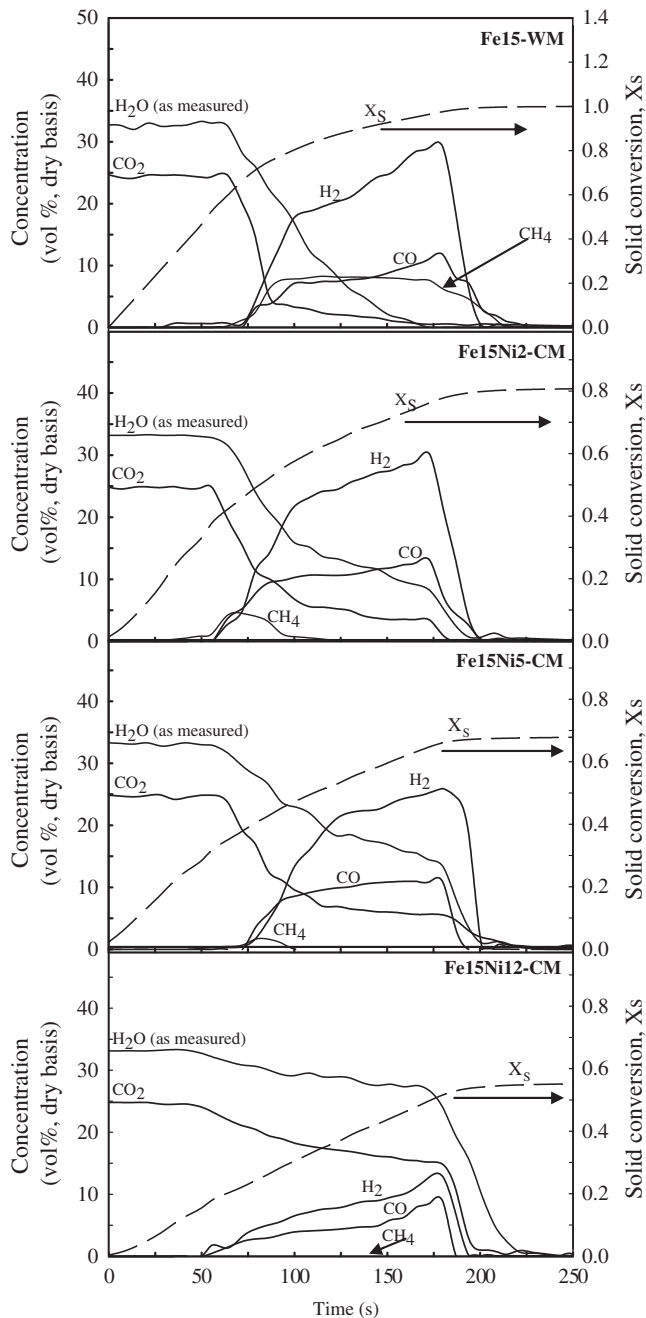
### 3.2. Oxygen carrier behaviour in batch fluidized bed

Several reduction–oxidation multicycles were done with the chemically mixed oxygen carriers in the batch fluidized bed reactor, using CH<sub>4</sub> as reducing gas, to determine the gas product distribution and to analyse the fluidization behaviour of the oxygen carriers with respect to agglomeration phenomena. The carriers tested were the Fe15Ni2-CM, Fe15Ni5-CM, and Fe15Ni12-CM. The results obtained were compared with the one achieved working with the Fe-based OC without mixed, Fe15-WM, at similar conditions.

Fig. 8 shows the outlet product gas distribution for a typical reduction period of 2 min working with the chemically mixed OCs and with the Fe15-WM at 950 °C using CH<sub>4</sub> as fuel in the batch fluidized bed reactor. It was found, in all cases, a first period of full conversion of CH<sub>4</sub>, where CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O were formed just immediately after the introduction of the reducing gas to the reactor. After this first period, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O concentrations begin to decrease as a result of the decrease of the oxygen transference rate. Because of this, the CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> concentrations start to increase because to the oxygen carrier is unavailable to convert fully CH<sub>4</sub> into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, and the partial oxidation of methane takes place. In this period, it can be observed that as NiO content in the bimetallic OC increases, the CH<sub>4</sub> concentration at the outlet of the reactor decreases, due to the capacity of the Ni active sites to catalyze the reforming reaction of methane. Thus, the selectivity of methane reaction to CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O increased as the nickel content in the oxygen carrier increases. Small amounts of nickel oxide (<5 wt.%) in the OC are sufficient to fully convert all the methane inlet flow. Similar results were found during the whole batch experiments indicating that the OC maintains its reactivity during cycling operation.

The multi-cycle tests carried out in the batch fluidized bed reactor were useful to determine the fluidization behaviour of the oxygen carrier with respect to the agglomeration phenomena. Although a high degree of conversion was reached in the cycling tests, neither of the bimetallic OCs show any agglomeration behaviour during operation. These results agreed with previous works carried out in continuous operation using the unmixed OC Fe15-WM, and other Fe-based materials [7,31,42] where the absence of agglomeration in the use of Fe-based materials for the CLC process was established.

Once the reactivity and selectivity to CH<sub>4</sub> combustion of the different bimetallic OCs have been determined in the TGA and in the batch fluidized bed a few conclusions can be drawn. By one hand, the higher Ni content in the chemically mixed FeNi OCs, the lower CH<sub>4</sub>, and CO reactivity. On the other hand, the selectivity to full conversion of methane increases as Ni content increases due to the catalytic effect of the reduced nickel. According to this, the chemically mixed FeNi OC, Fe15Ni2-CM, was selected to evaluate its behaviour



**Fig. 8.** Product gas distribution in dry basis during reduction for a typical cycle with bimetallic OCs.  $H_2O$  concentration as measured in an FTIR analyser.  $T = 950^\circ C$ , Fuel = 25%  $CH_4$ , solid conversion also shown.

in the continuous unit, since it has shown a high reactivity with hydrogen, methane, and CO, at  $950^\circ C$  and full conversion of  $CH_4$  was reached in the fluidized bed facility during reduction periods.

### 3.3. Test in ICB-CSIC-g1 facility

The effect of Ni addition on the combustion efficiency was analysed in the 500  $W_{th}$  CLC continuous unit using the unmixed Fe-OC, the chemically mixed Fe-Ni OC and the physically mixed Fe-Ni OC. A first set of experiments were conducted working with a chemically mixed OC, with the iron and nickel particles impregnated over the same alumina particle. A second set of experiments were performed working with a physical mixture of two impregnated Fe- and Ni-based OCs. Moreover,

these results were compared with those obtained in the same facility using an unmixed Fe-based OC, Fe15-WM, described in detail in a previous work [31].

As it was commented above, the Fe15Ni2-CM OC was selected for the continuous CLC facility experiments. A total of about 38 h at hot conditions, of which 32 corresponded to combustion conditions were conducted in the facility with the bimetallic oxygen carrier. Experiments were performed with  $CH_4$  and a simulated PSA-offgas as gas fuels for comparison purposes. The effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio and the fuel reactor temperature on the combustion efficiency,  $\eta_c$ , was analysed.

The gas product concentrations of the fuel and air reactors were measured by on line analysers. These gas concentrations were used to make carbon, hydrogen and oxygen mass balances over the whole reactor system. For better comparison, the results are presented in  $N_2$  free dry basis. CO and  $CO_2$  concentrations at the outlet of the AR were never detected in any test. Thus, no losses in  $CO_2$  capture were produced by carbon transfer to the AR, reaching 100%  $CO_2$  capture in the process.

Fig. 9a) shows the effect of  $\phi$  on the combustion efficiency using the Fe15Ni2-CM as oxygen carrier, working with  $CH_4$  as fuel at  $830^\circ C$  and at  $880^\circ C$ . As it can be observed full combustion of the fuel was reached at  $\phi$  values higher than 4 working at  $830^\circ C$ . An important effect of the temperature can be seen also, especially at low  $\phi$  values.

Fig. 10a) shows the gas product distribution measured at the outlet of the FR in these tests. High  $CH_4$  and low CO and  $H_2$  concentrations were measured at low  $\phi$  values for both temperatures, 830 and  $880^\circ C$ , when  $CH_4$  was used as fuel, indicating a negligible catalytic effect of Ni present in the Fe15Ni2-CM OC. An increase in the oxygen carrier to fuel ratio produced an increase in the conversion of methane as more oxygen is available for combustion of the fuel.

#### 3.3.1. Effect of the fuel composition

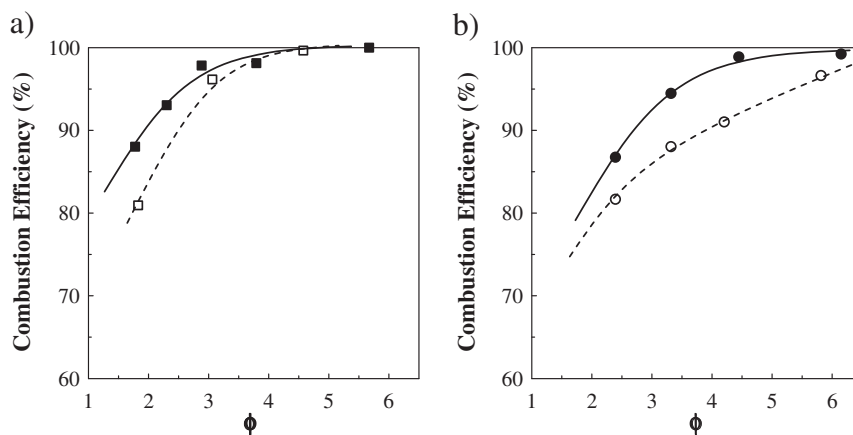
A simulated PSA-offgas stream (a mixture of  $CH_4$ , CO, and  $H_2$ ) was also used as fuel in the CLC continuous unit in order to prove the feasibility of the Fe15Ni2-CM oxygen carrier for a SR-CLC process. Fig. 9b) shows the effect of  $\phi$  on the combustion efficiency using the Fe15Ni2-CM as oxygen carrier, working with PSA-offgas as fuel at  $830^\circ C$  and at  $880^\circ C$ . Full combustion of the fuel working at  $880^\circ C$  can be reached at  $\phi$  values higher than 4. An important effect of the fuel reactor temperature on the combustion efficiency was found, as CO is present in the PSA-offgas and this OC had a slow reactivity with this gas, especially at low temperatures.

Fig. 10b) shows the gas product distribution measured at the outlet of the FR in these tests. As it can be seen, at  $830^\circ C$ , similar low concentrations of  $CH_4$ , CO and  $H_2$  were obtained. At higher temperature,  $880^\circ C$ , the  $CH_4$  concentration decrease, confirming the high effect of the temperature on the reactivity of the mixed OC.

The effect of the fuel composition on the combustion efficiency with the Fe15Ni2-CM can be analysed in Fig. 9. Lower combustion efficiencies were obtained using the PSA-offgas as fuel compared to  $CH_4$  as fuel, especially at the lower operation temperature. These results were due to the low reactivity of the Fe15Ni2-CM OC with the CO, one of the gases contained in the PSA tail gas, as it could be seen in experiments conducted in TGA.

#### 3.3.2. Effect of Ni addition on a Fe-based OC

In order to analyse the effect of Ni addition on the behaviour of Fe-based OC, a second set of experiments were performed working with a physical mixture of two impregnated Fe- and Ni-based OCs, Fe15Ni2-PM. The results were compared with those obtained in the first set of experiments, the chemically mixed Fe15Ni2-CM OC, and also with previous obtained with unmixed Fe-based OC, Fe15-WM [31]. It was added the necessary amount of Ni18-WM to obtain a

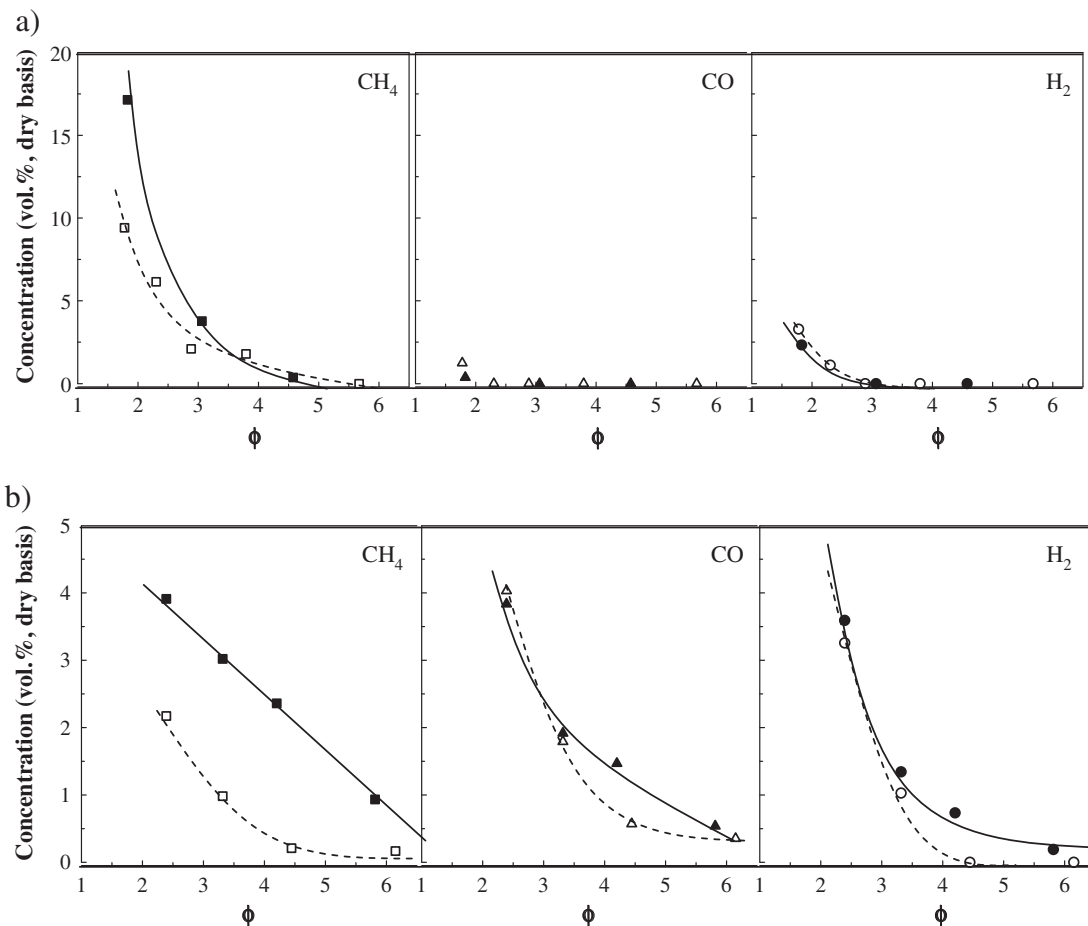


**Fig. 9.** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the combustion efficiency with the Fe15Ni2-CM using: a) CH<sub>4</sub> at 880 °C (■) and 830 °C (□); b) PSA-offgas at 880 °C (●) and 830 °C (○).

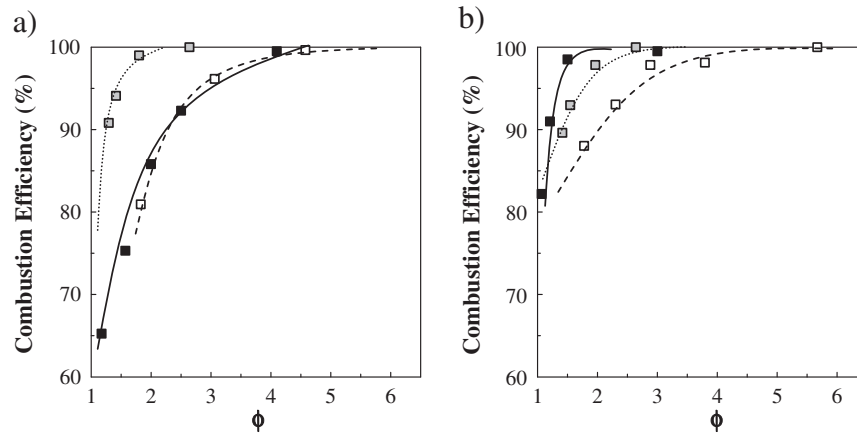
mixed OC with a similar percentage of Ni than the chemically mixed OC. A total of about 56 h at hot conditions, of which 50 corresponded to combustion conditions were carried out in the facility using the Fe15Ni2-PM oxygen carrier.

Fig. 11(a) and (b) shows a comparison of the combustion efficiency as a function of the  $\phi$  value using the three different OCs, i.e. Fe15Ni2-PM, Fe15Ni2-CM and Fe15WM, using CH<sub>4</sub> as fuel at 830 and 880 °C, respectively. As it could be seen no substantial improvement of the combustion efficiency was reached working with the chemically mixed bimetallic oxygen carrier, Fe15Ni2-CM, in respect to the results obtained with the Fe-based oxygen carrier without

mixing, Fe15-WM. It can be seen that higher combustion efficiencies were obtained working at 830 °C with the Fe15Ni2-PM in respect to the ones obtained with the Fe15-WM. Small differences between the combustion efficiencies values were observed at 880 °C. Fig. 12 shows the effect of the oxygen carrier to fuel ratio on gas product concentration at the exit of the FR, using CH<sub>4</sub> as fuel, at 830 °C, working with Fe15Ni2-PM. As it can be observed lower values of CH<sub>4</sub> and higher H<sub>2</sub> and CO concentrations were detected at the outlet of FR with the physically mixed material in respect to the ones obtained with the Fe15Ni2-CM, confirming the effect of NiO on the methane reforming when Ni is not bounded in the same particle.



**Fig. 10.** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the composition of outlet gas for the Fe15Ni2-CM, using: a) CH<sub>4</sub> and b) PSA-offgas as fuels, at 830 °C (empty dots) and 880 °C (filled dots).

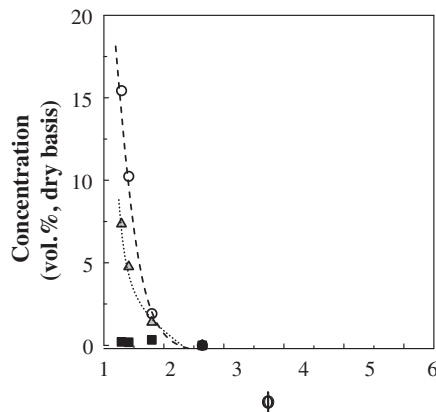


**Fig. 11.** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the combustion efficiency using  $\text{CH}_4$  as fuel at 830 °C (a) and 880 °C (b) with: Fe15Ni2-PM ( $\cdots\square\cdots$ ), Fe15Ni2-CM ( $--\square--$ ) and Fe15-WM ( $-■-$ ).

**3.3.2.1. Effect of the fuel composition.** Fig. 13 shows a comparison of the combustion efficiency as a function of  $\phi$  using the three different materials (Fe15-WM, Fe15Ni2-CM and Fe15Ni2-PM) as oxygen carrier, working with PSA-offgas as fuel, at 830 °C and at 880 °C, respectively. Comparing with the results obtained using  $\text{CH}_4$  as fuel it can be seen that higher combustion efficiency can be obtained working with  $\text{CH}_4$  as fuel, due to the catalytic effect of Ni and the low reactivity of Ni with CO. It can be observed the similar combustion efficiencies for the physically mixed carrier and the Fe-based OC without mixed. Full combustion of the fuel was reached with these OCs at  $\phi$  values of 2.5 at 880 °C. It can be also observed that the lowest values of the combustion efficiency were achieved working with the bimetallic oxygen carrier Fe15Ni2-CM at both temperatures.

#### 3.4. Discussion

According to the results obtained with the Fe15Ni2-CM using  $\text{CH}_4$  or PSA-offgas as fuels, it could be said that worse results were obtained at both temperatures with the chemically mixed OC. Therefore, no improvement of the combustion efficiency was detected working with the chemically mixed OC in respect to the results obtained with a Fe-based OC without mixed. The formation of mixed compounds like the awaruite ( $\text{FeNi}_3$ ) or the trevorite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) which could hinder the catalytic effect of Ni could be the cause of the poor results achieved with the Fe15Ni2-CM OC, as it could be seen in experiments conducted in TGA, where it was determined that the higher Ni content in the oxygen carrier the lower the reactivity of the carrier.



**Fig. 12.** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the composition of outlet gas for the Fe15Ni2-PM, using  $\text{CH}_4$  as fuel at 830 °C;  $\text{CH}_4$  ( $■$ ); CO ( $\triangle$ );  $\text{H}_2$  ( $\circ$ ).

According to the results obtained with the physically mixed OC a positive effect was only measured when methane was used as fuel at low temperatures due to a Ni catalytic effect. Similar combustion efficiencies were found to respect with the results obtained with the Fe-based OC without mixed working with PSA-offgas.

The use of a specific OC has important implications for a CLC system. The reactivity of the solids determines the solids inventory in the system and the operating conditions needed. Table 3 shows the required values of  $\phi$  and solid inventories in the FR,  $m_{FR}^*$ , to reach full combustion of the fuel, working with the different bimetallic OCs tested in the continuous 500  $\text{W}_{th}$  unit at 830 and 880 °C, using  $\text{CH}_4$  and PSA-offgas as fuels.

As it can be observed, using  $\text{CH}_4$  as fuel, the highest solid inventory needed was obtained for the chemically mixed OC. A very low solid inventory (600 kg/MW) is required with the physically mixed OC at 880 °C.

Using PSA-offgas as fuel, higher solid inventories are needed with the chemically mixed OC, due to the formation of Ni based compounds,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , and  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , with a slower reactivity.

The considerable improvement of the combustion efficiency achieved working with the physically mixed OC at low temperature, and the limited improvement obtained working with the chemically mixed OC at any temperature, can be explained by the fact that in the physical mixture of Fe-OC and Ni-OC, the Ni-OC particles not only act as a catalyst but also as an oxygen carrier, providing bulk oxygen for the reactions with methane. The highest amount of oxygen transported, the lowest solid inventory is required to reach full combustion of the fuel.

#### 4. Conclusions

The effect of Ni addition over a Fe-based OC has been evaluated and compared using two different strategies: the chemical and the

**Table 3**

Solids inventory in the FR and  $\phi$  values necessities to reach full combustion of the fuels, at 830 and 880 °C in the ICB-CSIC-g1 facility.

	CH <sub>4</sub>				PSA-offgas			
	830 °C		880 °C		830 °C		880 °C	
	$\phi$	$m_{FR}^*$ kg/MW	$\phi$	$m_{FR}^*$ kg/MW	$\phi$	$m_{FR}^*$ kg/MW	$\phi$	$m_{FR}^*$ kg/MW
Fe15Ni2-CM	4.5	1100	4.5	1100	>6.5	>1400	6.0	1300
Fe15Ni2-PM	2.3	600	2.3	600	4.0	975	2.5	600

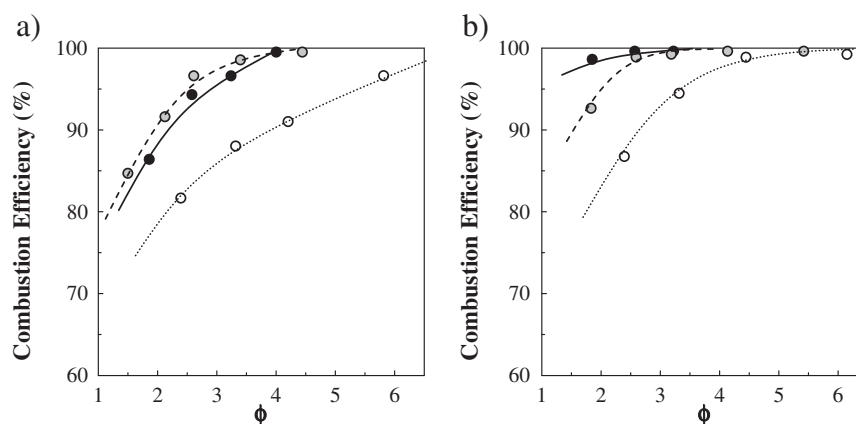


Fig. 13. Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the combustion efficiency using PSA-offgas as fuel at 830 °C (a) and 880 °C (b) with: Fe15Ni2-PM (---○---), Fe15Ni2-CM (···○···) and Fe15-WM (—●—).

physical mixtures. Thus, different bimetallic OCs have been prepared with the iron and nickel oxides impregnated over the same alumina support particle. Moreover, a physically mixed OC, using a Fe-based and a Ni-based OCs, was also evaluated in the combustion of fuel gases. The effect of this Ni addition on the combustion efficiency was analysed in a 500 W<sub>th</sub> CLC continuous unit using methane and a PSA-offgas as fuel gases at different operating conditions.

It was found that the use of a chemically mixed Fe–Ni OC had a negative effect on the combustion efficiency compared to the results obtained with an unmixed Fe-based OC since the formation of Fe–Ni compounds reduced the catalytic effect of Ni addition.

However, the addition of 2 wt.% of NiO by a physical mixture of an impregnated OC can improve significantly the combustion efficiency of methane at low temperatures.

A considerable reduction of the solid inventories needed to reach full CH<sub>4</sub> or PSA-offgas combustion was measured working with the Fe15Ni2-PM OC. In conclusion, in order to improve the behaviour of a Fe-based OC via NiO addition is preferable to mix physically a Ni-based OC and a Fe-based OC, with each metal supported on different particles, instead of the chemical addition by impregnation of NiO on Fe-based OC particles, supporting both metals on the same particle.

## Acknowledgements

This paper is based on the work performed in the frame of the INOCUOUS (Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical – Looping Combustion) Project, funded by the European Commission under the seventh Framework Programme (Contract 241401). P. Gayán thanks to CSIC for the financial support of the project 201180E102. M.A. Pans thanks MICINN for the FPI fellowship.

## References

- [1] M.D. Carvalho, EU energy and climate change strategy, *Energy* 40 (2012) 19–22.
- [2] IPCC, Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge, England, 2005.
- [3] H.R. Kerr, Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations—Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project, Oxford, UK, 2005.
- [4] J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, L.F. de Diego, Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 215–282.
- [5] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, M. Johansson, The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor, *Fuel* 86 (2007) 1021–1035.
- [6] H. Leion, A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jerndal, T. Mattisson, The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion, *Chemical Engineering Research and Design* 86 (2008) 1017–1026.
- [7] M. Ortiz, P. Gayan, L.F. de Diego, F. Garcia-Labiano, A. Abad, M.A. Pans, J. Adanez, Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion: use of an iron-based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4370–4381.
- [8] M. Ryden, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D. Chen, A. Holmen, E. Bjorgum, Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; LaxSr1-xFeyCo1-yO3-delta perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *International Journal of Greenh. Gas Control* 2 (2008) 21–36.
- [9] M. Ortiz, L.F. de Diego, P. Gayán, M.A. Pans, F. García-Labiano, A. Abad, J. Adánez, Hydrogen production by steam reforming coupled with CO<sub>2</sub> capture by chemical-looping combustion using mixed Fe–Ni oxygen carriers, 1st Int. Conf. on Chemical-Looping, Lyon, France, 2010.
- [10] M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Creating a synergy effect by using mixed oxides of iron- and nickel oxides in the combustion of methane in a chemical-looping combustion reactor, *Energy & Fuels* 20 (2006) 2399–2407.
- [11] M. Ryden, E. Cleverstam, A. Lyngfelt, T. Mattisson, Waste products from the steel industry with NiO as additive as oxygen carrier for chemical-looping combustion, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3 (2009) 693–703.
- [12] M. Ryden, E. Cleverstam, M. Johansson, A. Lyngfelt, T. Mattisson, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Ce-, Ca-, or Mg-stabilized ZrO<sub>2</sub> as oxygen carrier for chemical-looping combustion using NiO as additive, *AIChE Journal* 56 (2010) 2211–2220.
- [13] M. Ryden, M. Johansson, E. Cleverstam, A. Lyngfelt, T. Mattisson, Ilmenite with addition of NiO as oxygen carrier for chemical-looping combustion, *Fuel* 89 (2010) 3523–3533.
- [14] J. Adanez, F. Garcia-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayan, J. Celaya, A. Abad, Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H<sub>2</sub> emissions in chemical-looping combustion, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 2617–2625.
- [15] H. Jin, T. Okamoto, M. Ishida, Development of a novel chemical-looping combustion: synthesis of a looping material with a double metal oxide of CoO–NiO, *Energy & Fuels* 12 (1998) 1272–1277.
- [16] H.G. Jin, M. Ishida, Reactivity study on natural-gas-fueled chemical-looping combustion by a fixed-bed reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 4004–4007.
- [17] M.M. Hossain, H.I. de Lasa, Reactivity and stability of Co–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier in multicycle CLC, *AIChE Journal* 53 (2007) 1817–1829.
- [18] M.M. Hossain, K.E. Sedor, H.I. de Lasa, Co–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for fluidized bed chemical-looping combustion: desorption kinetics and metal-support interaction, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 5464–5472.
- [19] A. Hoteit, M.K. Chandel, A. Delebarre, Nickel- and copper-based oxygen carriers for chemical looping combustion, *Chemical Engineering and Technology* 32 (2009) 443–449.
- [20] M.K. Chandel, A. Hoteit, A. Delebarre, Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor, *Fuel* 88 (2009) 898–908.
- [21] A. Lambert, C. Delquie, I. Clemencon, E. Comte, V. Lefebvre, J. Rousseau, B. Durand, Synthesis and characterization of bimetallic Fe/Mn oxides for chemical looping combustion, in: J. Gale, H. Herzog, J. Braitsch (Eds.), *Greenhouse Gas Control Technologies 9*, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2009, pp. 375–381.
- [22] S.R. Son, S.D. Kim, Chemical-looping combustion with NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 2689–2696.
- [23] S.Z. Wang, G.X. Wang, F. Jiang, M. Luo, H.Y. Li, Chemical looping combustion of coke oven gas by using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO with MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as oxygen carrier, *Energy and Environmental Sciences* 3 (2010) 1353–1360.
- [24] J.E. Readman, A. Olafsen, Y. Larring, R. Blom, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-delta</sub> as a potential oxygen carrier in a chemical looping type reactor, an in-situ powder X-ray diffraction study, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 1931–1937.
- [25] T. Mattisson, M. Johansson, A. Lyngfelt, The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion, *Fuel* 85 (2006) 736–747.
- [26] M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, Use of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles in a 10 kW chemical-looping combustor, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 5911–5919.
- [27] A. Lambert, P. Briault, E. Comte, Spinel mixed oxides as oxygen carriers for chemical looping combustion, in: J. Gale, C. Hendriks, W. Turkenberg (Eds.), 10th



- International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2011, pp. 318–323.
- [28] J. Lagerbom, T. Pikkarainen, U. Kanerva, A. Moilanen, P. Koskinen, J. Saastamoinen, P. Kauranen, Characteristics of various new oxygen carriers for CLC, 1st Int Conf on Chemical Looping, Lyon, France, 2010.
- [29] A. Lyngfelt, B. Kronberger, J. Adanez, J.-X. Morin, P. Hurst, The Grace Project. Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion, design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor, 7th Int Conf Greenhouse Gas Control Technology (GHGT-7), Vancouver, Canada, 2004.
- [30] B. Moghtaderi, H. Song, Reduction properties of physically mixed metallic oxide oxygen carriers in chemical looping combustion, *Energy & Fuels* 24 (2010) 5359–5368.
- [31] P. Gayan, M.A. Pans, M. Ortiz, A. Abad, L.F. de Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, Testing of a highly reactive impregnated  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit, *Fuel Processing Technology* 96 (2012) 37–47.
- [32] J. Adanez, C. Dueso, L.F. de Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, A. Abad, Methane combustion in a 500 W-th chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier, *Energy & Fuels* 23 (2009) 130–142.
- [33] J. Adanez, L.F. de Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, A. Abad, J.M. Palacios, Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Energy & Fuels* 18 (2004) 371–377.
- [34] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [35] M. Ryden, A. Lyngfelt, Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1271–1283.
- [36] Final report. CACHET project (FP VI-019972).
- [37] C. Linderholm, A. Lyngfelt, C. Beal, A. Trikket, R. Kuusink, E. Jerndal, T. Mattisson, Chemical-looping combustion with natural gas using spray-dried NiO-based oxygen carriers, in: L.I. Eide (Ed.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formations Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project*, vol. 3, CPL Press, UK, 2009.
- [38] A. Abad, F. Garcia-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayan, J. Adanez, Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) for chemical-looping combustion, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1843–1853.
- [39] C. Dueso, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, L.F. de Diego, P. Gayan, A. Abad, Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier, *Fuel* 88 (2009) 2357–2364.
- [40] C. Dueso, A. Abad, F. Garcia-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayan, J. Adanez, A. Lyngfelt, Reactivity of a NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion, *Fuel* 89 (2010) 3399–3409.
- [41] R. Benrabaa, H. Boukhlof, A. Lofberg, A. Rubbens, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, A. Barama, Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: synthesis, characterization and catalytic properties, *Journal of Natural Gas Chemistry* 21 (2012) 595–604.
- [42] A. Cuadrat, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, L.F. de Diego, J. Adanez, The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500 W-th chemical-looping coal combustion unit, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011) 1630–1642.



## **ARTÍCULO III**





# Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion: Use of an iron-based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas

María Ortiz\*, Pilar Gayán, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Alberto Abad, Miguel A. Pans, Juan Adánez

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 30 July 2010

Received in revised form

16 September 2010

Accepted 29 September 2010

Available online 8 October 2010

### Keywords:

Hydrogen

Steam reforming

Chemical-looping combustion

CO<sub>2</sub> capture

Oxygen carrier

Iron oxide

## ABSTRACT

In this work it is analyzed the performance of an iron waste material as oxygen carrier for a chemical-looping combustion (CLC) system. CLC is a novel combustion technology with the benefit of inherent CO<sub>2</sub> separation that can be used as a source of energy for the methane steam reforming process (SR). The tail gas from the PSA unit is used as fuel in the CLC system.

The oxygen carrier behaviour with respect to gas combustion was evaluated in a continuous 500 W<sub>th</sub> CLC prototype using a simulated PSA off-gas stream as fuel. Methane or syngas as fuel were also studied for comparison purposes. The oxygen carrier showed enough high oxygen transport capacity and reactivity to fully convert syngas at 880 °C. However, lower conversion of the fuel was observed with methane containing fuels. An estimated solids inventory of 1600 kg MW<sub>th</sub><sup>−1</sup> would be necessary to fully convert the PSA off-gas to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. An important positive effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio up to 1.5 and the reactor temperature on the combustion efficiency was found.

A characterization of the calcined and after-used particles was carried out showing that this iron-based material can be used as oxygen carrier in a CLC plant since particles maintain their properties (reactivity, no agglomeration, high durability, etc.) after more than 111 h of continuous operation.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

It is widely accepted today that carbon dioxide coming from fossil fuel combustion is the most important greenhouse gas contributing to global warming. One of the options to overcome anthropogenic greenhouse effect is the development of CO<sub>2</sub> capture and storage technologies from flue gases of power plants [1]. However, CO<sub>2</sub> capture technology applied to transport sector is more complex, being the use of H<sub>2</sub> as fuel one possible option to reduce the CO<sub>2</sub> emissions [2].

However, H<sub>2</sub> is an energy carrier that must be produced from a primary energy source. So, if H<sub>2</sub> is used as a CO<sub>2</sub>-free energy carrier, it must be produced without net release of CO<sub>2</sub>, for example, from electrolysis of water using renewable energy sources or from fossil fuels with CO<sub>2</sub> capture and storage.

Nowadays, the most widely used technology for H<sub>2</sub> production is methane steam reforming [3]. In the steam reformer, syngas is

obtained by reforming of methane with water:



Methane steam reforming (SR) is a mature technology used for decades and the hydrogen cost is less than hydrogen produced from renewable energy sources or from solid fossil fuels via gasification. The reforming reaction takes place in reformers tubes packed with a Ni catalyst. A possible alternative to conventional steam reforming of methane is the autothermal reforming where the exothermic partial oxidation of methane is used as heat source for the reforming reaction [3]. In this process CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> are fed together to an adiabatic reactor where both partial oxidation and reforming of methane happen. The main drawback of this process is the need of an air separation unit to produce the oxygen needed for the partial oxidation, which involves high energy consumption and costs.

The syngas produced is cooled and shifted in a water gas shift (WGS) reactor. In the WGS reactor the hydrogen production is maximized by conversion of CO by the WGS reaction. Usually, the WGS reaction is catalyzed by an iron-based catalyst to reduce the CO to around 2–5% at temperatures in the range of 400–500 °C. At lower temperature (200–400 °C) a copper-based catalyst is used to reduce the CO content to 1%. Next, the hydrogen is separated from the other

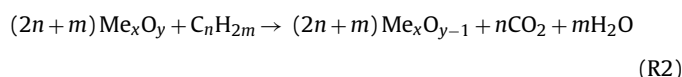
\* Corresponding author. Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.  
E-mail address: [mortiz@icb.csic.es](mailto:mortiz@icb.csic.es) (M. Ortiz).

components in a pressure swing adsorption unit (PSA). After water removal, the PSA unit is able to recover between 75 and greater than 90% of the overall hydrogen in the syngas. The unrecovered  $H_2$  is mixed with the rest of the gases coming from the WGS reactor. A typical PSA tail gas composition is 50–55 vol.%  $CO_2$ , 24–26 vol.%  $H_2$ , 15–20 vol.%  $CH_4$ , 0–2 vol.%  $CO$  and 0–5 vol.%  $H_2O$  depending on the operating parameters [4]. Usually, this gas stream is burned as fuel gas with air. In the most common configuration, the heat released during the combustion of PSA tail gas is used for the endothermic reforming reaction. To increase the heating value of the PSA tail, natural gas is often added.

Likely, the production of hydrogen via steam reforming of natural gas will continue to be the dominant technology for the next few decades, despite the appreciable amount of  $CO_2$  released during the operation of such units. Therefore, the development of new concepts for  $H_2$  production via SR, with reduced capital costs and  $CO_2$  emissions, is extremely desirable.

To avoid the emission of the  $CO_2$  to the atmosphere when the PSA tail gas is burned, the  $CO_2$  can be captured by means of available post-combustion or oxyfuel technologies. In post-combustion technologies the  $CO_2$  is separated from the flue gases usually with MEA (monoethanolamine) absorption. In oxyfuel technologies the combustion is carried out using oxygen instead of air. The oxygen must be separated from air, e.g. using a cryogenic air separation unit (ASU). These kinds of technologies imply high cost and energy penalty, which reduces the efficiency of  $H_2$  production and increases the  $H_2$  cost.

A new process for  $H_2$  production by steam reforming coupled with  $CO_2$  capture by chemical-looping combustion (SR-CLC) was proposed by Rydén and Lyngfelt [5]. This process uses the benefits of the chemical-looping combustion process (CLC) regarding the  $CO_2$  capture by integrating a CLC unit with the widely used catalytic Steam Reforming method for  $H_2$  production. CLC is a novel combustion technology with inherent separation of the greenhouse gas  $CO_2$  that involves the use of an oxygen carrier, which transfers oxygen from air to the fuel avoiding the direct contact between them. Fig. 1(a) shows a general scheme of the CLC process. CLC system is made of two interconnected reactors, designated as air and fuel reactors. In the fuel reactor, the fuel gas ( $C_nH_{2m}$ ) is oxidized to  $CO_2$  and  $H_2O$  by a metal oxide (MeO) that is reduced to a metal (Me) or a reduced form of MeO:



The reduced oxide is further transferred into the air reactor where it is oxidized with air, and the material regenerated is ready to start

a new cycle:



Thus, the combustion of the fuel is split in two reactions, which are carried out in the air and fuel reactors. The total heat produced in the system is the same as in normal combustion with air, but with the benefit of the inherent  $CO_2$  separation in the flue gases. The flue gas leaving the air reactor contains only  $N_2$  and unreacted  $O_2$ . The exit gas from the fuel reactor contains only  $CO_2$  and  $H_2O$ . After water condensation, almost pure  $CO_2$  can be obtained with little energy lost for component separation.

Steam reforming integrated with chemical-looping combustion (SR-CLC) is a process where steam and hydrocarbons are converted into syngas using reformer tubes packed with catalyst, just as in a conventional tubular steam reforming unit. Fig. 1(b) shows the schematic diagram of this process. The main difference respect to conventional steam reforming is that a CLC system is used as means to provide heat for the endothermic reforming reactions and to capture  $CO_2$ . The reformer tubes are located in the fuel reactor or in a fluidized bed heat exchanger connected to the chemical-looping system, a procedure which provides very favourable conditions for the important heat transfer operation.

For  $H_2$  production, the SR-CLC unit is integrated with water–gas shift (WGS) and pressure swing adsorption (PSA) units. In the SR-CLC process, the PSA tail gas is used as fuel in the fuel reactor of the CLC system. A net heat balance shows that the combustion of the PSA tail gas can provide the sufficient heat needed for the reforming reaction of the methane. Fig. 2 shows the power supplied by the combustion of the PSA tail gas and the power needed for the reforming of  $1 \text{ mol s}^{-1}$  of  $CH_4$  as a function of the reforming efficiency. During calculations, it was assumed that the ratio  $CO:H_2:CO_2$  was 1:1.4:2.5, being the fraction of  $CH_4$  determined by the reforming efficiency. This gas composition was taken from calculations made in the CACHET Project [6] where a feasible PSA off-gas from SR was determined to be 12% of  $CH_4$ , 18% of  $CO$ , 25% de  $H_2$  and 45% of  $CO_2$ . When the reforming efficiency is low, the power supplied by the combustion of the PSA tail gas is much higher than the power requirements for the reforming of methane. If the reforming efficiency increases, the thermal power of the PSA tail gas decreases. However, the net balance is positive up to reforming efficiency close to 100%. In this case, the net balance is negative, but it is possible to add some methane as fuel gas together with the PSA tail gas in the fuel reactor to increase the thermal power of the gas. As in usual CLC system, the gas stream exiting from the fuel reactor contains only  $CO_2$  and  $H_2O$ , being separated from nitrogen of air, which remains in the exhaust gas from the air reactor. Thus, in the SR-CLC pro-

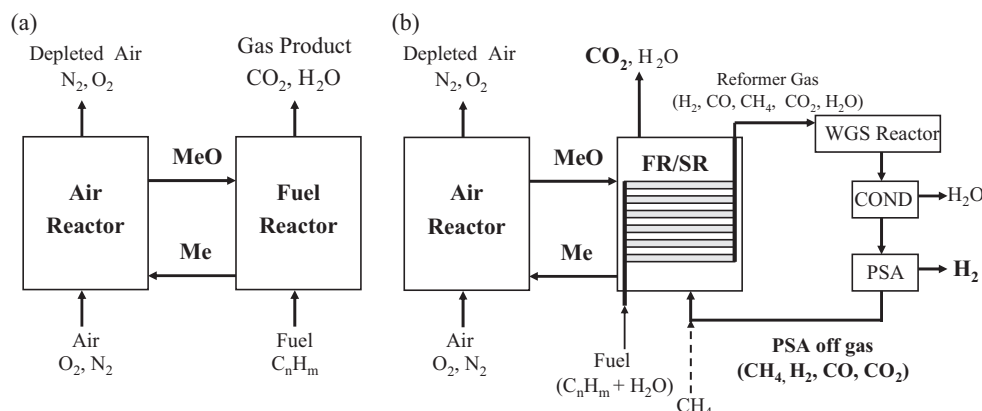
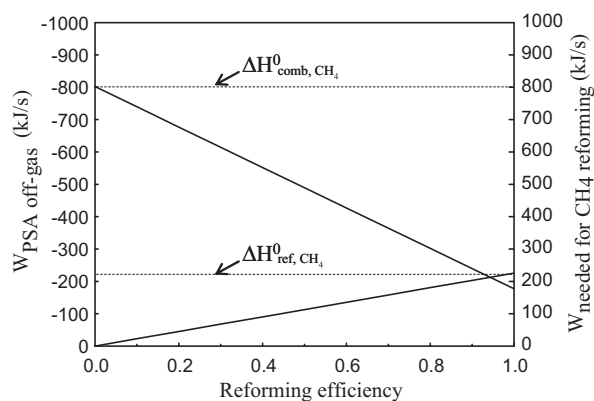


Fig. 1. Schematic diagram of (a) CLC and (b) SR-CLC.



**Fig. 2.** Power required for the reforming of methane and power supplied by combustion of the PSA tail gas as a function of the reforming efficiency. The ratio  $\text{CO}:\text{H}_2:\text{CO}_2$  was assumed to be 1:1.4:2.5. The fraction of  $\text{CH}_4$  was determined by the reforming efficiency.

cess all carbon in methane is obtained in a  $\text{CO}_2$  stream after water condensation.

Rydén and Lyngfelt [5] showed a preliminary reactor design in order to demonstrate the feasibility of the SR-CLC process. They concluded that the reactor dimensions seems reasonable, and the SR-CLC process has the potential to achieve higher selectivity towards  $\text{H}_2$  than conventional SR plants because of the low temperature in the reactors and the high heat-transfer coefficient on the outside of the reformer tubes, which makes it possible to utilize more of the energy provided with the fuel for reforming, rather than for production of export steam. In short, the hybrid configuration SR-CLC process has the potential to provide hydrogen with high selectivity and almost 100%  $\text{CO}_2$  capture without energy penalty. However to date, there are not experimental data about the performance of a CLC system using PSA tail gas as fuel.

An important factor for the development of the SR-CLC technology is the selection of an oxygen carrier with suitable properties: high reactivity rate and oxygen transference capacity, complete fuel conversion to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , high resistance to attrition and sufficient durability to minimize losses of elutriated solid, negligible carbon deposition what would release  $\text{CO}_2$  in the air reactor; good properties for fluidization (no presence of agglomeration), as well as good chemical performance in successive cycle reactions. In addition, the cost of the oxygen carrier, environmental characteristics, and health aspects are also important.

Different metal oxides have been proposed in the literature as candidates for the CLC process. Among them, iron, nickel and copper have been selected as the most promising ones [7–9]. To develop an oxygen carrier for the process synthetic particles based on a metal oxide and a support has been prepared by several methods with high performance and stability [10–13]. However, another route of development is to find low-cost minerals or ores and waste products as oxygen carriers. So, it is interesting to study the use of industrial wastes as substitutes to synthetic oxygen carriers to reduce the costs and the environmental impacts.

Recently, natural iron-based ores such as ilmenite and iron ores from steel industry have attracted significant interest especially in CLC for solid fuels. Berguerand and Lyngfelt [14] examined ilmenite as oxygen carrier for CLC for solid fuels. They studied the behaviour of ilmenite in a 10 kW chemical-looping combustor using a petroleum coke as fuel. The fuel conversion achieved was not high enough due to the plant design; however ilmenite showed a good behaviour regarding fluidization, attrition and agglomeration. More recently Xiao et al. [15,16] investigated the behaviour of an iron ore at high pressure in a fixed bed reactor using coal as fuel. The authors stated that this iron ore presented suitable

properties to be used as oxygen carrier in a pressurized CLC process.

Ilmenite has also been studied as a possible oxygen carrier for CLC with gaseous fuels [17–20]. Ilmenite showed an adequate reactivity working with syngas as fuel, but the conversion achieved working with  $\text{CH}_4$  as fuel was relatively low. Further, a screening of natural ores and industrial products based on Fe and Mn as possible oxygen carriers was carried out by the Lyngfelt's research group [21–24]. The materials were tested in a laboratory batch fluidized bed reactor using syngas and methane as fuel. The waste products showed high reactivity with syngas components but modest reactivity with methane. They achieved high methane conversion mixing the waste with a small amount of a Ni-based oxygen carrier [23].

The aim of this work was to analyze the behaviour of an iron waste from aluminium manufacture as an oxygen carrier for the SR-CLC process. Particle reactivity was evaluated in a TGA and oxygen carrier behaviour with respect to gas combustion was performed in continuous operation in a 500 W<sub>th</sub> CLC prototype using a simulated PSA off-gas as fuel. As far as we know, this is the first time that the performance of a CLC system is proven using PSA off-gas as fuel. For comparison purposes, the behaviour of this material using methane or syngas as fuel gas was also studied.

The effect on the combustion efficiency of different operating conditions, such as fuel composition, oxygen carrier-to-fuel ratio, fuel reactor temperature and solids inventory has been determined in the continuous unit. Finally, a characterization of calcined and after-used particles was also performed to investigate the possible changes undergone by the oxygen carrier after continuous operation.

## 2. Experimental

### 2.1. Oxygen carrier material

A waste product from the aluminium production was used as oxygen carrier. This waste product is called “sand process” or “sand fraction” and it is mainly composed of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The “sand process” is the coarse fraction (particles over 150  $\mu\text{m}$ ) of the principal waste product of the aluminium production, the red mud.

The waste product was supplied by Alcoa Europe-Alúmina Española S.A., and it does not have commercial use. In fact the disposal of red mud constitutes a significant proportion of the overall production cost of alumina due to its very large quantity generated, that can vary from 55 to 65% of the raw material processed [25]. The use of this material as oxygen carrier for the CLC process could reduce the cost associated to the oxygen carrier production together with providing a solution for the disposal of this waste.

The solid waste was heat treated in an oven at 1200 °C during 6 h in order to reach its maximum oxidized state and to increase its mechanical strength. The sintered solid was sieved to a size the range of 100–300  $\mu\text{m}$ . Elemental analysis, determined in a ICP Jobin Yvon 2000, showed that the particles consisted of 67.4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 21.3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4.8%  $\text{SiO}_2$ , 5.6%  $\text{TiO}_2$ , 0.8%  $\text{Na}_2\text{O}$  and 0.1%  $\text{CaO}$ .

The main physical and chemical properties of the calcined material are shown in Table 1. The oxygen transport capacity,  $R_{\text{OC}}$ , was defined as the mass fraction of oxygen that can be used in the oxygen transfer, in the case of Fe-based oxygen carriers it will be different depending on the final oxidation state reached during the reduction reaction. However, only the transformation from hematite to magnetite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is suitable for industrial CLC systems. Thermodynamics data show that high selectivity to the complete combustion products, that is  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , is only reached for this transformation [26]. Further reduction to FeO or Fe should be avoided since high  $\text{H}_2$  and CO concentrations at the outlet of

**Table 1**  
Characterization of the calcined and after-used oxygen carrier particles.

	Calcined	After used <sup>a</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content (wt%)	71	71
Crushing strength (N)	2.9	2.1
Oxygen transport capacity, $R_{OC}$ (%) <sup>b</sup>	2.4	2.4
Porosity (%)	23	30
Real density (g/cm <sup>3</sup> )	4.3	4.1
Specific surface area, BET (m <sup>2</sup> /g)	0.4	0.7
XRD main phases	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>

<sup>a</sup> 111 h in 500 W<sub>th</sub> CLC unit.

<sup>b</sup>  $R_{OC} = (m_{ox} - m_{red})/m_{ox}$ .

the fuel reactor would be produced. In addition, oxidation of more reduced compounds as FeO or Fe could result in fluidization problems due to agglomeration phenomena [27].

## 2.2. Oxygen carrier characterization

Several techniques have been used to characterize physically and chemically the calcined and after-used oxygen carrier particles. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content active for the CLC process was determined by complete reduction of the sample with hydrogen in TGA.

The real density of the particles was measured with a Micromeritics AccuPyc II 1340 helium picnometer. The force needed to fracture a particle was determined using a Shimpo FGN-5X crushing strength apparatus. The mechanical strength was taken as the average value of at least 20 measurements. The surface area of the oxygen carrier was determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K in a Micromeritics ASAP-2020 (Micromeritics Instruments Inc.), whereas the pore volumes were measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33.

The identification of crystalline chemical species was carried out by powder X-ray diffractometer Bruker AXS graphite monochromator. The oxygen carrier particles were also analyzed in a scanning electron microscope (SEM) ISI DS-130 coupled to an ultra thin window PGT Prism detector for energy-dispersive X-ray (EDX) analysis.

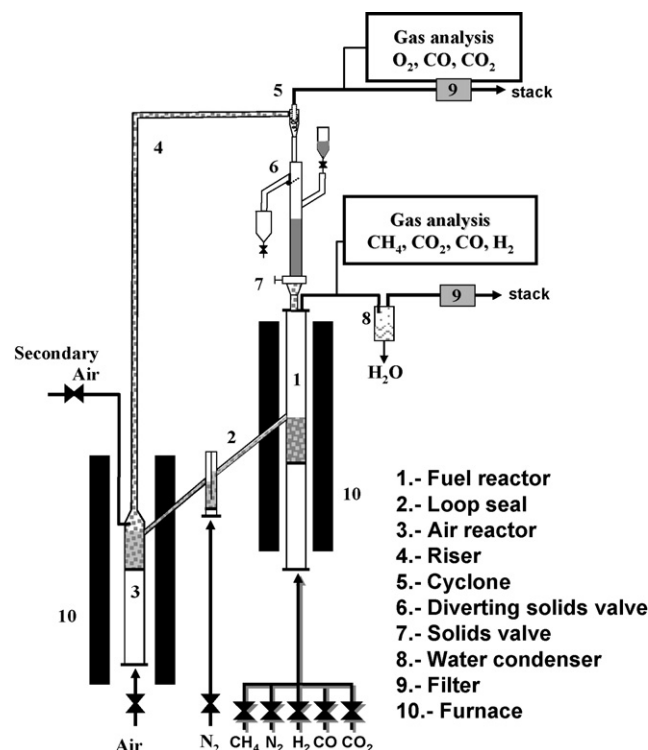
## 2.3. Reactivity tests in TGA

The reactivity of the oxygen carrier was determined in a TGA, CI electronics type, described elsewhere [7]. For the experiments, the oxygen carrier was loaded in a platinum basket and heated to the set operating temperature in air atmosphere. After weight stabilization, the experiment was started by exposing the oxygen carrier to alternating reducing and oxidizing conditions. To avoid mixing of combustible gas and air, nitrogen was introduced for two min after each reducing and oxidizing period.

The reactivity of the oxygen carrier was determined with three different reducing gases: CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> at different temperatures (830, 880 and 950 °C). The gas composition was 15 vol.% of the reducing gas. In the experiments with CH<sub>4</sub> a 20 vol.% H<sub>2</sub>O was introduced to avoid carbon formation by methane decomposition. Steam was incorporated to the gas stream by bubbling through a water containing saturator at the selected temperature to reach the desired water concentration. Similarly, 20 vol.% CO<sub>2</sub> was introduced together with CO to avoid carbon formation by the Boudouard reaction. In all cases, nitrogen was used to balance. For oxidation reaction, 100% air was used as reacting gas.

The conversion of solids for the reduction reaction was calculated as:

$$X_r = \frac{m_{ox} - m}{R_{OC} m_{ox}} \quad (R4)$$



**Fig. 3.** Schematic diagram of the 500 W<sub>th</sub> chemical-looping combustion facility.

$m_{ox}$  being the mass of the fully oxidized solids,  $m$  the instantaneous mass of the sample and  $R_{OC}$  the oxygen transport capacity of solids for the transformation between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, given by Table 1. The conversion for the oxidation reaction was calculated as  $X_0 = 1 - X_r$ .

## 2.4. 500 W<sub>th</sub> experimental facility

Fig. 3 shows a schematic diagram of the 500 W<sub>th</sub> continuous atmospheric CLC facility used in this work, which was designed and built at Instituto de Carboquímica (CSIC). The pilot plant was basically composed of two interconnected fluidized-bed reactors – the air and fuel reactors – a riser for solids transport from the air reactor (AR) to the fuel reactor (FR), a solid valve to control the solids flow rate fed to the fuel reactor, a loop seal and a cyclone. This design allowed the variation and control of the solid circulation flow rate between both reactors.

The FR (1) consisted of a bubbling fluidized bed (0.052 m i.d.) with a bed height of 0.1 m. In this reactor the oxygen carrier particles are reduced by the fuel. Reduced oxygen carrier particles overflowed into the AR (3) through a U-shaped fluidized bed loop seal (2), to avoid gas mixing between fuel and air. The oxidation of the carrier took place at the AR, which consisted of a bubbling fluidized bed (0.05 m i.d.) with a bed height of 0.1 m, followed by a riser (4) of 0.02 m i.d. and 1 m height. The regeneration of the oxygen carrier happened in the dense bed part of the AR allowing residence times high enough for the complete oxidation of the reduced carrier. Secondary air could be introduced at the top of the bubbling bed to help particle entrainment. N<sub>2</sub> and unreacted O<sub>2</sub> left the AR passing through a high-efficiency cyclone (5) and a filter (9) before the stack. The oxidized solid particles recovered by the cyclone were sent to a solids reservoir setting the oxygen carrier ready to start a new cycle. In addition, these particles avoid the leakage of gas between the FR and the riser. The regenerated oxygen carrier particles returned to the FR by gravity from the solids reservoir through a solids valve (7) which controlled the solids circulation



flow-rate entering the FR. A diverting solids valve (6) located below the cyclone allowed the measurement of the solids flow rates at any time. Fine particles produced by fragmentation/attrition in the plant were recovered in the filters that were placed downstream of the FR and AR.

The prototype had several tools of measurement and system control. Thermocouples and pressure drop transducers located at different points of the plant showed the current operating conditions in the plant at any time. The gas outlet streams of the FR and AR were drawn to respective on-line gas analyzers to get continuous data of the gas composition. CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> were measured at the fuel reactor outlet via an NDIR analyzer (Maihak S710) together with H<sub>2</sub> using a thermal conductivity analyzer (Maihak S710/THERMOR). At the outlet of air reactor, CO and CO<sub>2</sub> were measured by an NDIR analyzer (Siemens/Ulramat 22P), and O<sub>2</sub> by a paramagnetic analyzer (Siemens/Oxymat 5E).

The total solids inventory in the system was about 1.7 kg of solid material. The temperature in the air reactor was always kept constant at about 950 ± 15 °C. The inlet flow of fuel was 300 NL h<sup>-1</sup>, it means that the inlet gas velocity in the fuel reactor was 17 cm s<sup>-1</sup> at 880 °C and 16 cm s<sup>-1</sup> at 830 °C. The inlet air flow in the AR was 720 NL h<sup>-1</sup> as primary air and 150 NL h<sup>-1</sup> as secondary air. Nitrogen was used to fluidized the bottom loop seal (45 NL h<sup>-1</sup>). During the experimental work two different distributor plates in the FR were used. The difference was the height which the distributor plate was located inside the FR, allowing working with two different amounts of solids in the FR. When the distributor with highest height was used the amount of solids in the FR was about 310 g and 620 g using the shortest distributor plate.

Table 2 shows a summary of the different operating conditions used in the tests. The effect of the fuel reactor temperature on the fuel conversion was analyzed working at 830 °C and 880 °C.

**Table 2**  
Operating conditions and main data for the experiments carried out in the continuous CLC facility.

Test	$T_{FR}$	$\phi$	Fuel gas <sup>a</sup> (vol.%)	Equilibrium concentration (vol.%)					$f_s$ (kg h <sup>-1</sup> )	Power $W_{th}$	$m_{FR}^*$ (kg MW <sup>-1</sup> )
				CH <sub>4</sub>	%CO	%H <sub>2</sub> O	%CO <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub>			
PSA off-gas											
Variation of solids circulation rate ( $f_s$ )											
PSA-1	880	0.9	50	6.0	15.8	6.8	15.7	5.7	3.8	387	800
PSA-2	880	1.0	50	6.0	15.8	6.8	15.7	5.7	4.1	387	800
PSA-3	880	1.3	50	6.0	15.8	6.8	15.7	5.7	5.3	387	800
PSA-4	880	1.6	50	6.0	15.8	6.8	15.7	5.7	6.6	387	800
PSA-5	880	2.2	50	6.0	15.8	6.8	15.7	5.7	9.0	387	800
PSA-6	880	2.7	50	6.0	15.8	6.8	15.7	5.7	11.1	387	800
Variation of fuel gas concentration											
PSA-7	880	1.3	100	12.0	31.7	13.7	31.4	11.3	11.1	773	400
PSA-8	880	2.2	60	7.2	19.0	8.2	18.8	6.8	10.7	463	667
PSA-9	880	3.5	40	4.8	12.7	5.5	12.5	4.5	11.5	309	1000
PSA-10	880	4.1	40	4.8	12.7	5.5	12.5	4.5	13.6	309	1000
PSA-11	880	6.4	20	2.4	6.3	2.7	6.3	2.3	10.7	156	2000
PSA-12	880	8.3	20	2.4	6.3	2.7	6.3	2.3	13.6	154	2000
PSA-13	880	6.7	20	2.4	6.3	2.7	6.3	2.3	11.1	154	2000
PSA-14	880	13.0	10	1.2	3.2	1.4	3.1	1.1	10.7	77	4000
PSA-15	880	16.7	10	1.2	3.2	1.4	3.1	1.1	13.8	77	4000
Higher solids inventory in FR											
PSA-17	880	1.2	80	9.6	25.3	10.9	25.1	9.0	7.9	619	1000
PSA-18	880	1.7	70	8.4	22.2	9.6	22.0	7.9	9.8	541	1144
PSA-19	880	1.9	60	7.2	19.0	8.2	18.8	6.8	9.2	309	1333
PSA-20	880	2.4	50	6.0	15.8	6.8	15.7	5.7	9.8	387	1600
PSA-21	880	5.6	20	2.4	6.3	2.7	6.3	2.3	9.2	387	4000
PSA-22	880	11.2	10	1.2	3.2	1.4	3.1	1.1	9.2	77	8000
Variation of solids circulation rate and power											
PSA-23	880	2.0	30	3.6	9.5	4.1	9.4	3.4	5.0	232	1333
Lower FR temperature											
PSA-24	830	3.5	40	4.8	12.7	5.5	12.5	4.5	11.7	309	1000
PSA-25	830	7.4	20	2.4	6.3	2.7	6.3	2.3	12.3	154	2000
PSA-26	830	14.2	10	1.2	3.2	1.4	3.1	1.1	11.7	77	4000
CH <sub>4</sub>											
Variation of fuel gas concentration											
M-1	880	1.4	20						10.2	597	518
M-2	880	1.5	20						10.7	597	518
M-3	880	1.9	15						10.2	448	691
M-4	880	2.8	10						10.2	299	1036
M-5	880	5.6	5						10.2	149	2072
Lower FR temperature											
M-6	830	1.3	20						9.4	597	518
M-7	830	1.5	15						8.0	448	691
M-8	830	2.6	10						9.4	299	1036
M-9	830	5.2	5						9.4	149	2072
Syngas CO/H <sub>2</sub> = 1											
Variation of fuel gas concentration											
S-1	880	1.9	78		39.0	8.2	6.8	39.0	13.6	761	406
S-2	880	1.8	64		31.8	8.2	6.8	31.8	10.2	621	498
S-3	880	3.3	45		22.5	8.2	6.8	22.5	13.3	439	705
Syngas CO/H <sub>2</sub> = 3											
Variation of solids circulation rate ( $f_s$ )											
S-4	880	1.3	69		51.8	4.3	10.7	17.3	8.4	701	441
S-5	880	1.6	69		51.8	4.3	10.7	17.3	9.7	701	441
S-6	880	2.0	69		51.8	4.3	10.7	17.3	12.4	701	441

<sup>a</sup> N<sub>2</sub> to balance.

Three different fuels were used during the experimental work: a simulated PSA off-gas, CH<sub>4</sub> and syngas. The composition of the simulated PSA off-gas fed to the FR was 12% of CH<sub>4</sub>, 18% of CO, 25% de H<sub>2</sub> and 45% of CO<sub>2</sub> [6]. In most of experiments, the PSA off-gas was diluted with nitrogen. Under all operating conditions, the ratio of the constituent gases of the PSA off-gas, i.e. CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> was maintained constant. Two different CO/H<sub>2</sub> molar ratios (1:3) were also used, corresponding to typical gas compositions obtained in coal gasification processes. The syngas composition fed to the reactor for the different ratios was selected to fulfill the water–gas shift equilibrium (WGS) at the operating temperature, which was assumed achieved immediately at the inlet of the FR. Table 2 shows the WGS equilibrium composition of the different tests when PSA off-gas or syngas were fed to the reactor. No steam was added to the fuel reactor in neither of the experiments. The H<sub>2</sub>O concentration present in the equilibrium corresponds to the WGS reaction.

Experiments PSA-1 to PSA-6 were conducted using the PSA off-gas diluted in a 50 vol.% with nitrogen at 880 °C. The tallest distributor plate was used in the FR, i.e. the solids inventory in the FR was about 310 g. In these experiments the oxygen carrier-to-fuel ratio was varied by changing the solids flow-rate ( $f_s$ ). The oxygen carrier-to-fuel ratio ( $\phi$ ) was defined by Eq. (1), as:

$$\phi = \frac{F_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{bF_{\text{Fuel}}} \quad (1)$$

$F_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  being the molar flow rate of the iron oxide and  $F_{\text{Fuel}}$  is the inlet molar flow rate of the fuel in the FR. The parameter  $b$  is the stoichiometric coefficient of the fuel gas mixture, calculated in Eq. (2) as:

$$b = \frac{4x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2}} \quad (2)$$

Thus, the oxygen carrier-to-fuel ratio ( $\phi$ ) was defined as the ratio between the oxygen supplied and the oxygen needed to stoichiometrically react with the fuel flow. A value of the  $\phi$  ratio equal to unity means that the oxygen supplied by the solids is exactly the stoichiometric oxygen to fully convert the fuel gas to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.

In experiments PSA-1 to PSA-6 the oxygen carrier-to-fuel ratio was varied between 0.9 and 2.7. During these experiments, it was not possible to increase the  $\phi$  ratio above this value because the limitation of the solids circulation flow-rate ( $f_s$ ) through the solids valve, see (7) in Fig. 3. To increase the value of the  $\phi$  ratio, experiments PSA-7 to PSA-15 were carried out varying the flow of the PSA off-gas, but maintaining roughly constant the solids circulation flow-rate. To maintain the total flow of gas entering to the fuel reactor, the corresponding flow of nitrogen was added in every case. When the flow of PSA off-gas was varied, the oxygen carrier-to-fuel ratio, the solids inventory per MW<sub>th</sub> ( $m_{\text{FR}}^*$ ) and the gas concentration were varied simultaneously. To identify the parameter which had higher influence on the combustion efficiency, test PSA-23 was performed by changing either the PSA off-gas flow or the solids circulation rate one at time. In addition, experiments at a lower temperature (830 °C) were carried out at different  $\phi$  ratios by varying the PSA off-gas flow, see experiments PSA-24 to PSA-26.

Finally, experiments PSA-17 to PSA-22 were done increasing the amount of solids in the FR until 620 g using the shortest distributor plate (2.0 kg of total solid inventory). The concentration of the PSA off-gas was varied between 10 and 80%. In most of these experiments the solids circulation flow-rate was maintained roughly constant, thus the differences with previous experiments were due to the variation of the gas residence time in the FR.

Additional experiments were carried out using methane (M-1 to M-9) or syngas (S-1 to S-6) as fuel gases at 880 °C or 830 °C.

Similarly to the experiments using PSA off-gas, different fuel gas concentrations were selected.

To evaluate the behaviour of the oxygen carrier during the combustion tests, the combustion efficiency  $\eta_c$ , defined in Eq. (3), was used as a key parameter. The combustion efficiency ( $\eta_c$ ) was defined as the ratio of the oxygen consumed by the gas leaving the FR to that consumed by the gas when the fuel is completely burnt to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. So, the ratio gives an idea about how the CLC operation is close or far from the full combustion of the fuel, i.e.  $\eta_c = 100\%$ .

$$\eta_c = \frac{(2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{out}} F_{\text{out}} - (2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}})_{\text{in}} F_{\text{in}}}{(4x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2})_{\text{in}} F_{\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

$F_{\text{in}}$  being the molar flow of the inlet gas stream,  $F_{\text{out}}$  the molar flow of the outlet gas stream, and  $x_i$  the molar fraction of the gas in the inlet or outlet gas stream.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Reactivity in TGA

The oxygen carrier must have sufficient reactivity to be able to fully convert the fuel gas, and the deactivation of the oxygen carrier during operation in a CLC system should be minimized. Reactivity tests of calcined and after-used oxygen carrier particles were carried out in the TGA. Fig. 4 shows the reduction and oxidation conversions versus time curves obtained using H<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> as reacting gases, and pure air for the oxidation at 880 °C. The oxygen carrier exhibited very fast oxidation reaction, reaching a conversion of 90% in 10 s and full conversion of solids in less than 60 s. During the reduction reaction the oxygen carrier presented high reactivity with H<sub>2</sub> and CO, and low reactivity with CH<sub>4</sub> as reacting gas. These results agree with the ones obtained by Abad et al. [28,29] who determined that the reactivity of an iron-based oxygen carrier was higher using H<sub>2</sub> or CO than CH<sub>4</sub> as a reducing gas, and Leion et al. [18] and Adánez et al. [30] who observed the same behaviour with ilmenite, a natural mineral mainly composed by iron and titanium.

Fig. 5 shows the effect of temperature on the reactivity of the material using methane as reacting gas. The experiments were carried out at 830, 880 and 950 °C. The highest reactivity was observed at 950 °C, and the lowest working at 830 °C. Small differences were

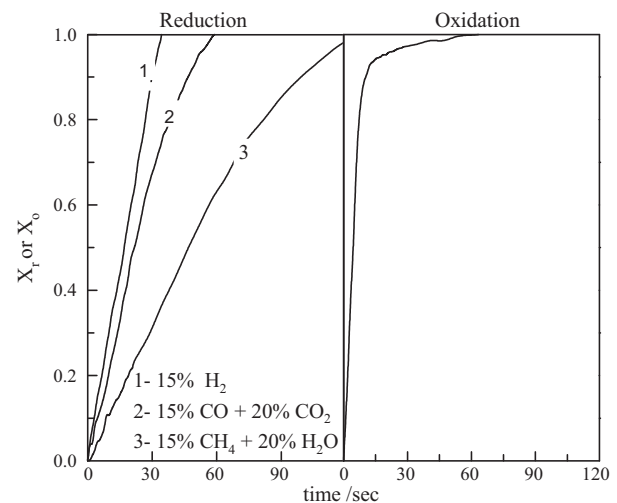
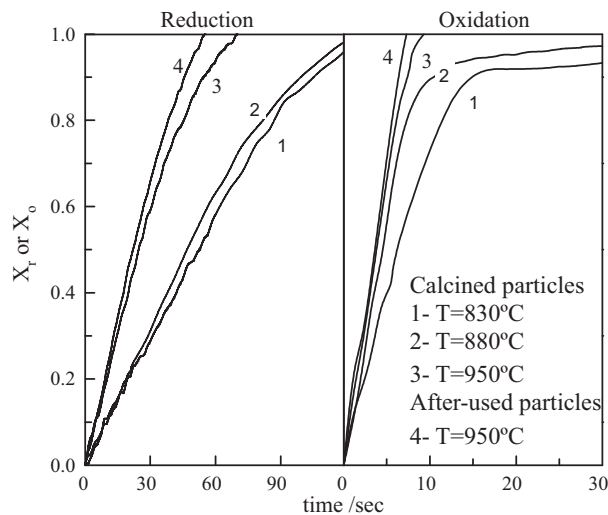


Fig. 4. Conversion versus time curves of calcined oxygen carrier using H<sub>2</sub>, CO or CH<sub>4</sub> as reacting gases for reduction period and air during oxidation period.  $T = 880^\circ\text{C}$ .



**Fig. 5.** Conversion vs. time curves of the calcined oxygen carrier at several reacting temperatures and conversion curve at 950°C for particles after 111 h in the CLC facility. Reacting gas for reduction period: 15 vol.% CH<sub>4</sub>, 20 vol.% H<sub>2</sub>O, nitrogen to balance. Oxidation by air.

observed between reactivities of the carrier with CH<sub>4</sub> at 830 and 880°C, but considerable differences were observed when the temperature was increased up to 950°C. Thus, temperatures about 950°C would be desirable to show a high reactivity of the “sand process” material with methane, comparable to that showed for H<sub>2</sub> and CO.

Frequently, the rate index is used to compare the oxygen transference rate among different oxygen carriers [31]. The rate index is defined as a normalized rate at a gas concentration of 15 vol.%, expressed in % min<sup>-1</sup> as:

$$\text{Rate index} = 60 \cdot 100 \cdot R_{OC} \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

From results showed in Figs. 4 and 5 it was calculated that the rate index for the “sand process” material was 4.2% min<sup>-1</sup> for H<sub>2</sub>, 3.1% min<sup>-1</sup> for CO and 1.5% min<sup>-1</sup> for CH<sub>4</sub> at 880°C. These values are similar to those obtained for ilmenite in a previous work [30]. Moreover, the rate index doubles when the temperature is increased up to 950°C for methane, being 3.2% min<sup>-1</sup>. This value is as high as the one determined for a highly reactive iron-based oxygen carrier prepared by freeze granulation [32]. So, this material could be considered as oxygen carrier regarding its relatively high reactivity and its low cost as a waste product.

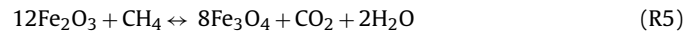
### 3.2. Test in CLC 500 W<sub>th</sub> pilot plant

Combustion tests under different operation conditions were conducted in the facility using the iron-based waste as the oxygen carrier. The effect of oxygen carrier-to-fuel ratio, temperature of the fuel reactor and the fuel composition on the combustion efficiency,  $\eta_c$ , was analyzed. PSA off-gas, methane or syngas were used as fuel gas during the experimental tests. The steady state for each operation condition was maintained for at least 60 min. A total of about 121 h at hot conditions, of which 92 corresponded to combustion conditions were carried out. As it was shown in a previous section, two different solids inventories in the FR were used. A total of 111 h at hot conditions, with 80 h at combustion conditions, corresponds to experiments carried out using the same batch of oxygen carrier particles (1.7 kg). The gas product concentrations of the fuel and air reactors were measured by on line analyzers. These gases concentrations were used to make carbon, hydrogen

and oxygen mass balances over the whole reactor system. For better comparison, the results are presented in N<sub>2</sub> free basis and/or dry basis.

To analyze the gas product distribution of the fuel and air reactors, the reactions happening with different contribution during the oxygen carrier reduction-oxidation with methane, CO and H<sub>2</sub> must be considered. Thus, the following reactions can take place in the fuel reactor:

Oxygen carrier reduction:



Methane decomposition:



Carbon gasification:



Boudouard reaction:



Water gas shift:

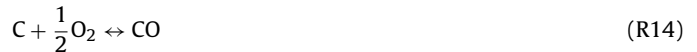


And in the air reactor:

Oxygen carrier oxidation:



Carbon combustion:

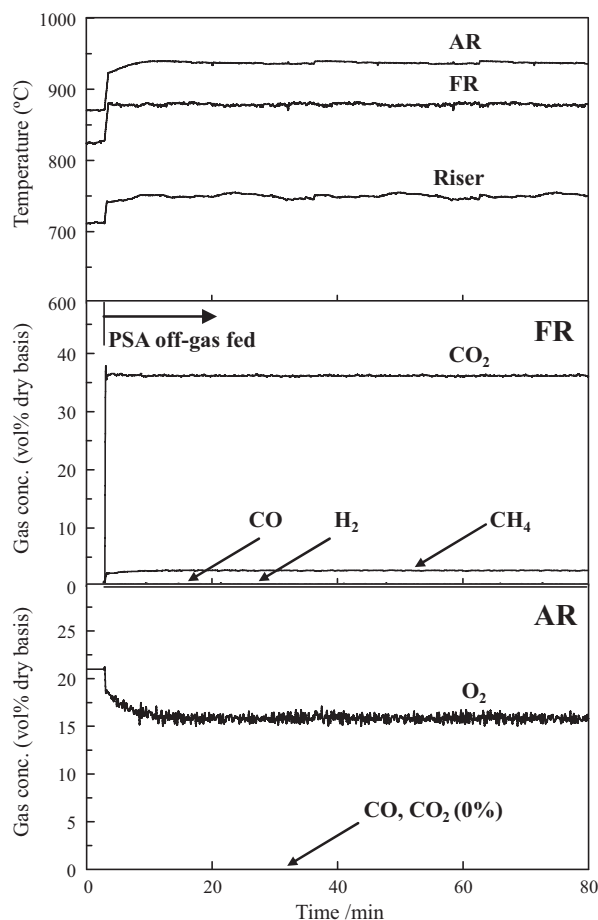


As an example, Fig. 6 shows the temperature profiles and the gas product distribution in the FR and AR using PSA off-gas as fuel and operating conditions corresponding to test PSA-4. The outlet gas concentrations and the temperatures were uniform during the whole combustion time. Mass balances were found to be accurate by using the measurements of the analyzers from the AR and FR. The combustion efficiency reached in this operation conditions was around 80%, with CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and CO measured at the outlet of the FR. It was measured a methane concentration around 2.7 vol.% and a very small concentration of CO and H<sub>2</sub>.

A suitable oxygen carrier should not promote the formation of solid carbon in the FR. Carbon deposited on particles could be transported to the AR, where combustion with oxygen will happen. In this case, CO<sub>2</sub> will be emitted from the AR, reducing the carbon capture efficiency of the chemical-looping combustor. Carbon deposition on particles could happen in the FR by methane decomposition (R8) and the Boudouard reaction (R10). In the CLC prototype, carbon formation was evaluated by measuring CO and CO<sub>2</sub> concentrations in the outlet from the AR. As there was not gas leakage from the FR to AR, any carbon containing gas present in the AR outlet should come from solid carbon following the oxygen carrier particles. These gases were never detected in the AR in any test. Thus, no losses in CO<sub>2</sub> capture were produced by carbon transfer to the AR.

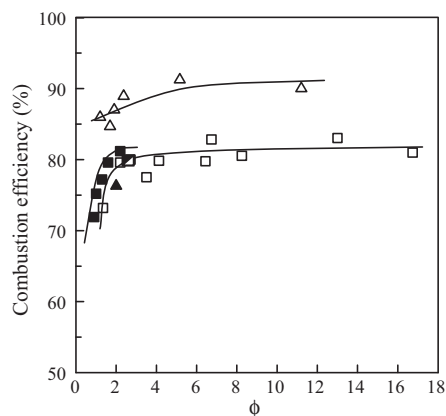
#### 3.2.1. Effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio and solids inventory

The effect of oxygen carrier-to-fuel ratio on the combustion efficiency of the PSA off-gas was studied through two ways: varying the solids circulation flow-rate or varying the fuel proportion in



**Fig. 6.** Temperature and gas product distribution at the outlet of AR and FR during a typical experiment. Experimental test PSA-4:  $T_{FR} = 880^\circ\text{C}$ ,  $T_{AR} = 940^\circ\text{C}$ , PSA off-gas = 50 vol.%,  $f_s = 6.6 \text{ kg h}^{-1}$ ,  $\phi = 1.6$ .

the gas fed to the fuel reactor, i.e. the fuel flow. These experiments correspond to the PSA tests 1–6 and 7–15, respectively, showed in Table 2. In both cases all of the other experimental conditions were maintained constant. Fig. 7 shows the effect of the  $\phi$  value on the combustion efficiency. When the value of  $\phi$  is changed varying the solids circulation rate by means of the solid valve (7) in Fig. 3, it can be seen that the combustion efficiency is maintained roughly



**Fig. 7.** Effect of the oxygen-to-fuel ratio on the combustion efficiency in the fuel reactor.  $T = 880^\circ\text{C}$ , PSA off-gas. Solids inventory in the fuel reactor 310 g: (■) variation of the solids circulation rate, (□) variation of the fuel flow. (▲) Experiment PSA-23. Solids inventory in the fuel reactor 620 g: (△) variation of the fuel flow.

constant at a value of 80% when the  $\phi$  ratio was decreased from 2.7 to 1.6, and then decreases when the  $\phi$  ratio is approaching to unity. This result agrees with results shown in a previous work [29], where it was shown that the average reactivity of particles in the reactor scarcely changed when the variation of the solid conversion in the reactor,  $\Delta X_s$ , was lower than 0.4–0.5, corresponding to  $\phi > 1.5$ –2 in the experiments carried out in this work. The variation of the solid conversion can be calculated as:

$$\Delta X_s = \frac{\eta_c}{\phi} \quad (5)$$

However, the average reactivity of particles in the fluidized bed strongly decreases when  $\Delta X_s$  was increasing to the complete conversion of solids, which corresponds to values of the  $\phi$  ratio close to unity. Thus, the lower conversion of gas reached at  $\phi$  ratios close to unity is related to a decrease in the average reactivity as the oxygen carrier is being more converted.

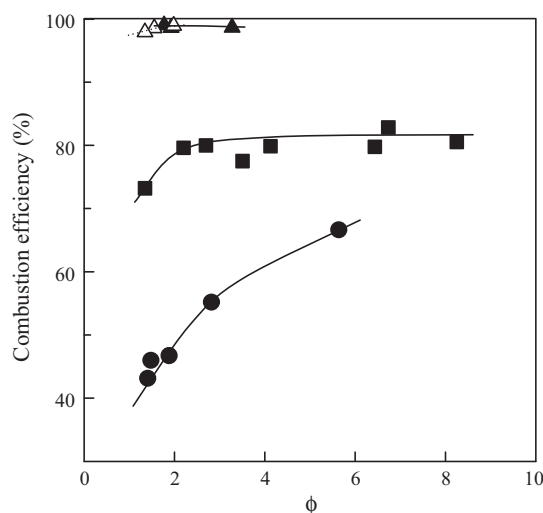
The solids circulation flow-rate in the CLC facility was limited to values about  $13 \text{ kg h}^{-1}$ , which prevented us from working with values of  $\phi$  higher than 2.7 using a PSA off-gas diluted to 50%. To work at higher values of  $\phi$ , other experiments were carried out by varying the fuel concentration. Fig. 7 also shows the combustion efficiency obtained for these tests (PSA-7 to PSA-15). It can be seen that the combustion efficiency hardly goes beyond 80%, even if the oxygen carrier-to-fuel ratio was as high as 16. So, the conversion of the fuel was not limited by the capability of the oxygen carrier to transfer oxygen because the available oxygen was exceeded in 16 times the required oxygen to convert the fuel to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . In addition, as the value of the  $\phi$  ratio increases, also the solids inventory per  $\text{MW}_{th}$  of fuel increases. Thus, the highest solids inventory was  $4000 \text{ kg MW}_{th}^{-1}$ . However, the maximum efficiency of combustion was about 80%, as it was pointed above. The slight increase in combustion efficiency, showed as the solids inventory increases, can be explained by the negative effect caused when the fuel concentration in the inlet stream decreases. Combustion efficiency should decrease due to the dependency of the reaction rate with fuel concentration. Therefore, it was found that the positive effect of increase the solids inventory in the fuel reactor per  $\text{MW}_{th}$  of fuel gas,  $m_{FR}^*$ , on the combustion efficiency was similar to the negative effect of the decrease of the fuel concentration.

The effect of decreasing the fuel concentration was evaluated by comparing the combustion efficiency obtained in experiments PSA-19 and PSA-23, see Fig. 7. In these experiments, the  $\phi$  ratio and the solids inventory per  $\text{MW}_{th}$  were maintained constant, but the fuel concentration was 60% and 30%, respectively. The combustion efficiency was 87.0% when the fuel concentration was 60%, but decreased to 76.3% when the fuel was diluted to 30%. So, it was showed that the fuel concentration had a relevant effect on the combustion efficiency, and higher efficiencies would be obtained using a non-diluted PSA off-gas as fuel.

In addition, the effect of  $\phi$  on the combustion efficiency was only noticeable when the  $\phi$  ratio was increased from up to 1.5 approximately; a further increase of the  $\phi$  ratio did not cause a relevant increase in the combustion efficiency. So it can be concluded that the solids inventory in the fuel reactor per  $\text{MW}$  of fuel have a high relevance on the combustion efficiency, whereas the solids circulation rate also became important at  $\phi < 1.5$ .

To analyze this effect more deeply, the solids inventory in the fuel reactor was increased up to 620 g (2.0 kg of total solid inventory) by changing the position of the distributor plate in the fuel reactor, tests PSA-17 to PSA-22. As noted in Fig. 7, the increase in solids inventory produced a significant increase in combustion efficiency due to longer gas residence time in the FR. However, complete fuel conversion was not reached. Therefore it would be necessary to increase further the gas residence time in the fuel





**Fig. 8.** Effect of the fuel composition on the combustion efficiency.  $T = 880^\circ\text{C}$ . (●)  $\text{CH}_4$ , (■) PSA off-gas, (▲) syngas  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ , (△) syngas  $\text{CO}/\text{H}_2 = 3$ .

reactor. By extrapolation of the results showed in this work, and considering plug flow of gas in the fuel reactor [28], a solid inventory of  $1600 \text{ kg MW}_{\text{th}}^{-1}$  would be necessary to fully convert a pure stream of PSA off-gas. This value is in line to those found in the literature [28] using a synthetic oxygen carrier based on iron where to convert natural gas  $2500 \text{ kg MW}_{\text{th}}^{-1}$  were referred and  $1100 \text{ kg MW}_{\text{th}}^{-1}$  to fully convert syngas.

### 3.2.2. Effect of fuel composition

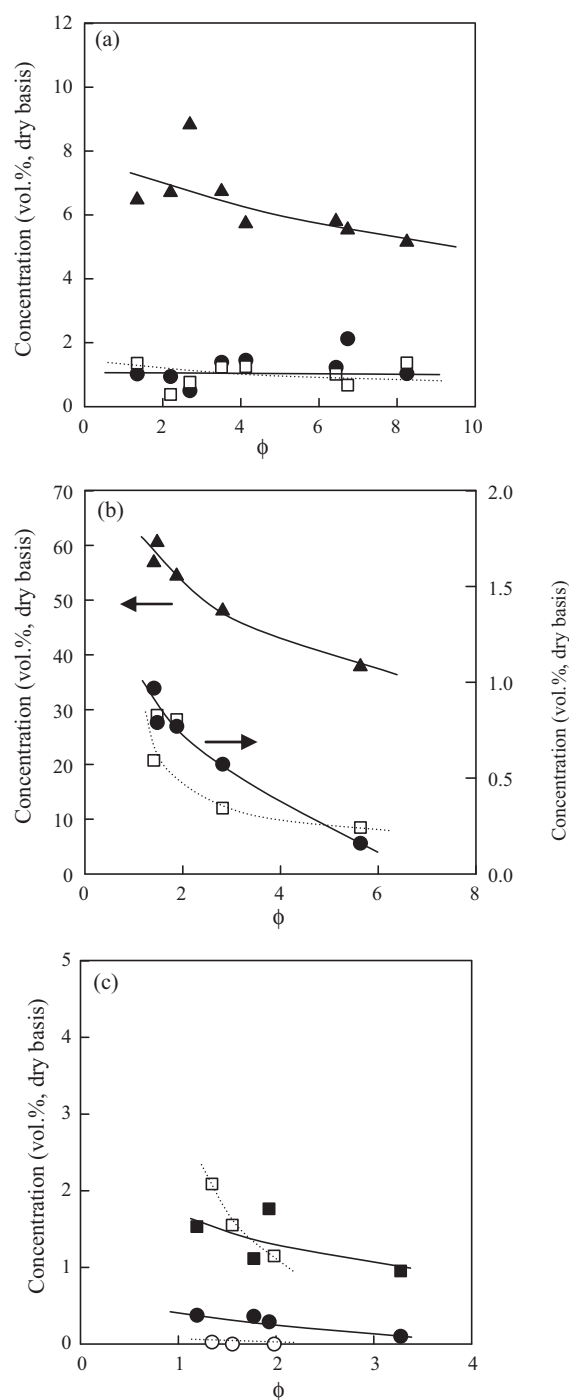
The effect of the fuel composition was studied using three different fuels: PSA off-gas,  $\text{CH}_4$  and syngas. Fig. 8 shows the effect of the fuel composition on the combustion efficiency. Nearly full conversion of the fuel was reached when syngas was fed in the fuel reactor, whatever the ratio  $\text{CO}:\text{H}_2$  used. The high reactivity of the “sand process” material with these gases, see Fig. 4, is the responsible of these good results. However, very low methane combustion efficiencies were found due to the low reactivity of this material at  $880^\circ\text{C}$ , as it was measured in TGA, see Fig. 4.

The combustion efficiencies increased when PSA off-gas was used as fuel, since PSA off-gas content 43 vol.% of  $\text{CO} + \text{H}_2$ , gases that react faster than methane with this waste material.

Fig. 9 shows the effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio on the gas product concentration measured at the outlet of the fuel reactor in dry and  $\text{N}_2$  free basis when PSA off-gas,  $\text{CH}_4$  or syngas was used as fuel. In all cases, a decrease in the value of  $\phi$  produces a decrease in the combustion efficiency due to an increase in the amount of unconverted gases at the outlet of the fuel reactor, i.e.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ . When syngas was used as fuel gas, the concentration of unconverted gases, here  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ , were low, indicating almost full conversion to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . In the same way,  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$  concentrations were low when PSA off-gas or methane were used as fuel. In these cases, methane was the main unconverted gas, due to the low reactivity of the “sand process” material with this gas. Therefore, the low conversion of methane is the main responsible of the low combustion efficiencies obtained in this work, even working at high oxygen carrier-to-fuel ratios.

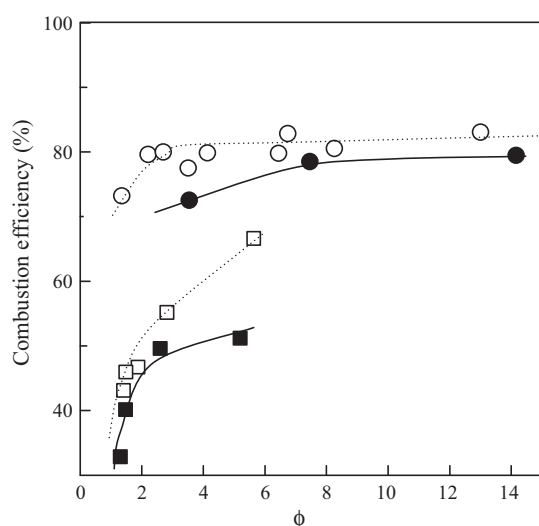
### 3.2.3. Effect of the fuel reactor temperature

The effect of fuel reactor temperature was tested working at  $880$  and  $830^\circ\text{C}$ , using PSA off-gas or  $\text{CH}_4$  as fuel. Fig. 10 shows the effect of the fuel reactor temperature on the combustion efficiency, using the two fuels. It was found that an increase in the fuel reactor temperature produced an increase in the combustion efficiency as



**Fig. 9.** Effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio on the outlet gas of the FR using as fuel (a) PSA off-gas, (b)  $\text{CH}_4$ , and (c) syngas.  $T = 880^\circ\text{C}$ . (▲)  $\text{CH}_4$ , (●)  $\text{H}_2$ , (□)  $\text{CO}$ . Syngas: empty dots:  $\text{CO}/\text{H}_2 = 3$ , filled dots:  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ . Gas concentrations are in dry basis and nitrogen free.

a consequence of higher oxygen carrier reactivity with both fuels. This effect was more significant for methane than for PSA off-gas. So, to achieve high combustion efficiencies, it would be necessary to work at higher FR temperatures. An increase of temperature to  $950^\circ\text{C}$  produced an important increase in the reactivity of the “sand process” material with methane, as it was shown in Fig. 5. Unfortunately, it was not possible to increase the temperature in the fuel reactor above  $880^\circ\text{C}$  because of heat losses in the experimental facility. Thus, it is expected that high conversion of PSA off-gas could be reached working at higher temperatures, and even lower



**Fig. 10.** Effect of the fuel reactor temperature on the combustion efficiency. PSA off-gas: (●)  $T = 830^{\circ}\text{C}$ , (○)  $T = 880^{\circ}\text{C}$ .  $\text{CH}_4$ : (■)  $T = 830^{\circ}\text{C}$ , (□)  $T = 880^{\circ}\text{C}$ .

solid inventories per  $\text{MW}_{\text{th}}$  would be required to fully convert the fuel.

Another option to increase the combustion efficiency would be to improve the reactivity of the oxygen carrier with methane. This improvement could be achieved by mixing this iron-based waste with a small amount of a high reactive material. In recent years, several studies [23,33,34] have demonstrated that the reactivity of iron oxide with methane can be increased if a small amount of nickel oxide is introduced. This is because the reduced  $\text{Ni}^0$  catalyzes the decomposition of  $\text{CH}_4$  into  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$  which reacts faster with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  than methane. In any case, any process involving mixtures of different types of oxygen carriers, one less reactive but cheap and another high reactive but risky, may require more extensive monitoring and regulation compared to processes using only iron-based oxygen carriers.

### 3.2.4. Oxygen carrier behaviour

A total of about 121 h at hot conditions, of which 92 h corresponded to combustion conditions, were carried out in continuous operation. It must be pointed out that after this operation time the oxygen carrier particles never showed agglomeration or defluidization problems.

As it was shown in previous sections, two different solids inventories in the CLC continuous plant were used. A batch of particles of 1.7 kg was used during 111 h in hot conditions, with 80 h at combustion conditions, without replacement or adding new material. During this operation, different solid samples were taken from the cyclones and filters to study the variation in their physical and chemical properties. The evolution of the textural and structural properties of the oxygen carriers were studied by different techniques. Table 1 shows the main properties of this batch of used oxygen carrier particles and were compared to those of calcined particles. The BET specific surface area of the particles shows a small increase, but its value remains very low. The real density of the used particles presented a small decrease related with the slightly increase of the carrier porosity. These features suggest that some accumulative thermal sintering was occurring in the oxygen carrier particles during the operation in the CLC prototype.

The powder XRD patterns of the used carrier revealed the presence of the same compounds that in calcined particles, indicating the stability of the main inert oxides present in the material ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ ). No other iron phases than hematite and magnetite were found in the different samples analyzed during operation com-

ing from the fuel and air reactor. Hematite was found in samples extracted from the air reactor, whereas magnetite also appears in samples taken from the fuel reactor. This fact indicates that full oxidation of the oxygen carrier was performed in the air reactor.

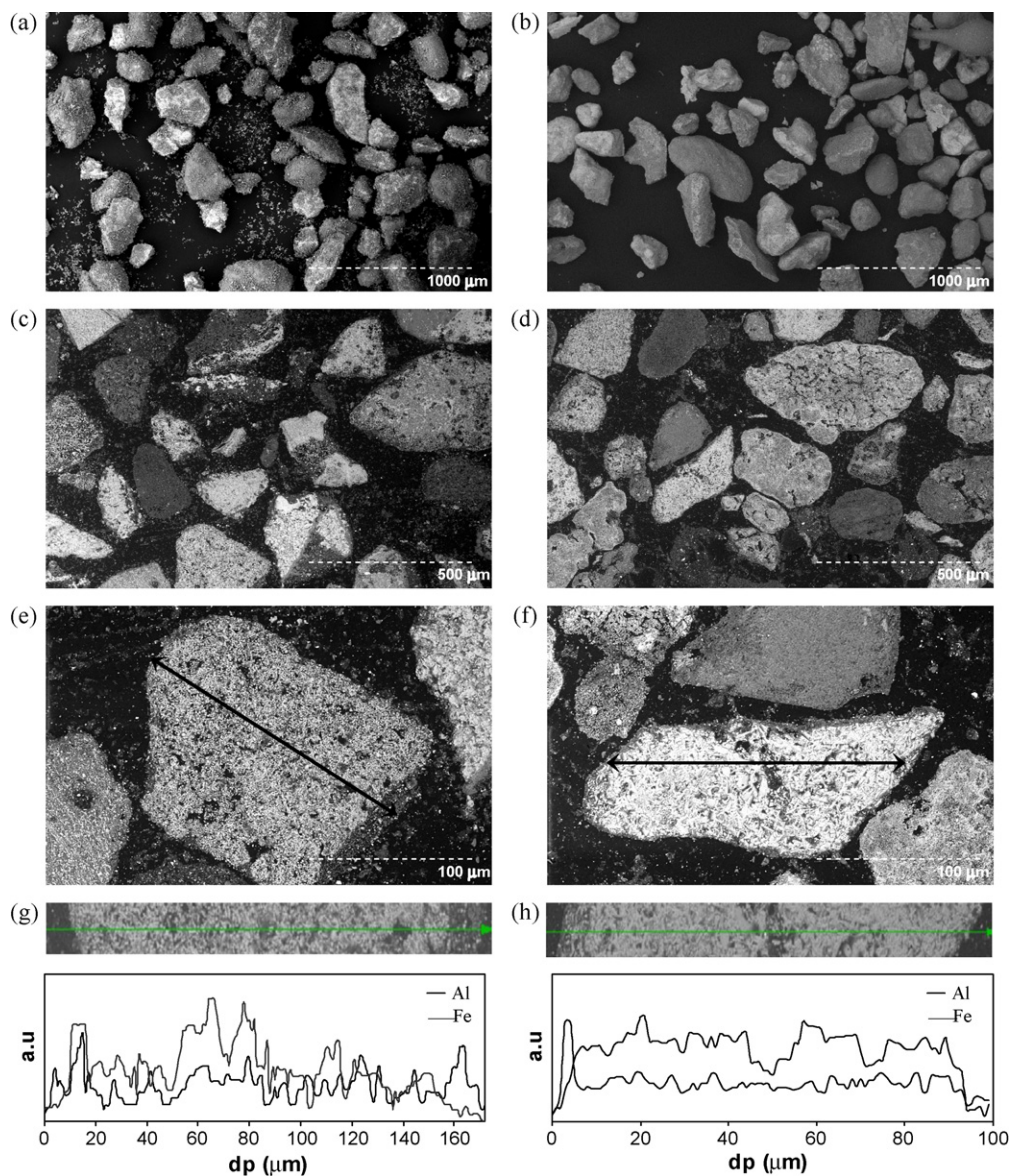
The oxygen carrier particles were also analyzed by SEM-EDX. Fig. 11 shows SEM images of carrier particles, calcined and after operation. As shown in Fig. 11(a) and (b), the oxygen carrier particles exhibited an irregular shape and the general appearance of the used particles was similar to the calcined particles. No changes in the surface texture and the solid structure of the used particles were detected, compared to calcined particles; see Fig. 11(c) and (d). The iron distribution inside the particles was analyzed by EDX in some particles embedded in resin epoxy, cut, and polished, Fig. 11(e) and (f). It was found a uniform distribution of iron through the particles and there was not evidence of redistribution or migration during the redox cycles after comparing Fig. 11(g) and (h). Here, it must be pointed out, that it was observed an external layer around some calcined and used particles. The EDX showed that in both, calcined and used oxygen carrier particles, the external layer were aluminium-enriched while the rest of the particle was iron-enriched.

Moreover, no signs of agglomeration were observed in SEM pictures for used particles, agreeing with the avoidance of defluidization problems in the CLC prototype.

A slightly decreased of the mechanical strength of the particles, from 2.9 N to 2.1 N, was observed after operation during 111 h at high temperatures. An oxygen carrier with high attrition and/or fragmentation of particles can be a problem during operation in CLC. Particles elutriated from the fluidized bed reactors during operation were recovered in the cyclones and filters. The generation of fine particles was high at the beginning of the operation, and a decreasing mass of fines was recovered during the continuous operation. This fact was attributed to the high amount of fines particles present in the calcined oxygen carrier, in spite of particle sieving upper  $100\ \mu\text{m}$ . As it was explained in Section 2, the waste material was first calcined to increase the mechanical strength of the particles. Fines were sticky to higher size particles during the thermal treatment, as can be seen in Fig. 11(a). However, an accurate sieving followed by the heat treatment of the waste material could solve the high fines quantity recovered during operation. Nevertheless, the measured mechanical strength of the used particles was found high enough to fluidization operation and SEM images confirm that particles maintain their structural integrities and homogeneity, see Fig. 11(d).

Since in every cycle of the CLC process the oxygen carrier undergoes important chemical and structural changes at high operating temperature, substantial changes in the reactivity with the number of cycles might be expected. The reactivity of the used oxygen carrier particles at different operation times was analyzed by TGA. A gas composed of 15 vol.%  $\text{CH}_4$  and 20 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  for the reduction and pure air for the oxidation were used at  $950^{\circ}\text{C}$ . Fig. 5 shows the conversion versus time for the reduction and oxidation reaction of the used particles compared to the calcined ones. As can be seen, the reduction and oxidation reactivities of the oxygen carrier barely varied after its operation in the CLC prototype. Indeed, a slight increase in the reactivity both for oxidation and reduction reaction can be seen. Moreover, the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content of the used particles was also determined by complete reduction of the sample with hydrogen in TGA. The iron content and activity in the oxygen carrier remains constant, maintaining the oxygen transport capacity of the material at 2.4 wt.%, as it was shown in Table 1.

The analysis carried out to the particles demonstrated that this iron-based material can be used as oxygen carrier in a CLC plant because solid particles maintains its properties after more than 111 h of continuous operation (reactivity, no agglomeration, high durability, etc.).



**Fig. 11.** SEM-EDX images of the oxygen carrier particles both fresh (left) and after 111 h of operation (right); (a) and (b) SE (secondary electrons) image of the particles; (c) and (d) BSE (back-scattering electrons) photograph of the cross section of the particles; (e) and (f) BSE image of a cross section of a particle; (g) and (h) EDX line profiles of Fe and Al in a cross section of a particle.

#### 4. Conclusions

An iron-based waste from the aluminium manufacture, called “sand process”, was evaluated as oxygen carrier for CLC combustion of PSA off-gas. Reactivity of the material was evaluated in TGA for reduction with  $H_2$ , CO and  $CH_4$  and oxidation in air. High reactivity of this material for  $CH_4$ ,  $H_2$ , CO and  $O_2$  was observed at  $950^\circ C$ , but noticeable lower reactivity was shown for  $CH_4$  at lower temperatures.

In addition, continuous operation in a CLC facility was performed during 121 h using a simulated PSA off-gas as fuel. Methane or syngas were also used as fuel for comparison purposes.

The oxygen carrier showed enough high oxygen transport capacity (2.4 wt.%) and reactivity to be able to fully convert a simulated syngas to  $CO_2$  and  $H_2O$  at  $880^\circ C$ . However, lower conversion of the fuel was observed with methane containing fuels because the lower reactivity of this gas compared to CO and  $H_2$ . The combustion efficiency was about 75–80% when the solids inventory in the fuel reactor was  $400\text{ kg MW}_{th}^{-1}$ , and increased until  $\sim 90\%$

with  $800\text{ kg MW}_{th}^{-1}$ , being the reactor temperature  $880^\circ C$  in all cases. At this condition, it was estimated that a solids inventory of  $1600\text{ kg MW}_{th}^{-1}$  would be necessary to fully convert the PSA off-gas to  $CO_2$  and  $H_2O$ . The effect of oxygen carrier-to-fuel ratio and the reactor temperature on the combustion efficiency was also analyzed. The combustion efficiency increases as the oxygen carrier-to-fuel ratio increases up to 1.5, and later remaining roughly constant. In addition, it was observed a notable increase in the combustion efficiency when the temperature increases, due to higher oxygen carrier reactivity.

Different alternatives to increase the combustion efficiency and to reduce the solids inventory were postulated as increasing the fuel reactor temperature or the addition of small amounts of highly reactive materials.

Important changes in the reactivity, surface texture and the solid structure of the oxygen carrier particles were not detected after more of 111 h of operation with the same batch of “sand process” particles. In addition, the oxygen carriers did not show agglomeration or defluidization problems and the crushing strength of

solid particles was maintained enough high for operation in a fluidized-bed reactor. Thus, the “sand process” material showed good performance during CLC operation to be considered as oxygen carrier.

## Acknowledgments

This work was partially supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) (CTQ2007-64400). M. Ortiz thanks Diputación General de Aragón for the F.P.I. fellowship. M.A. Pans thanks MICINN for the FPI fellowship. The authors also thank to Alcoa Europe-Alúmina Española S.A. for providing the solid material used in this work.

## References

- [1] IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, B. Metz, O. Davidson, H.C. de Coninck, M. Loos, L.A. Meyer (Eds.), Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University, 2005.
- [2] M. Ball, M. Wietschel, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 615–627.
- [3] J.R. Rostrup-Nielsen, Production of synthesis gas, *Catal. Today* 18 (1993) 305–324.
- [4] S. Reddy, S. Vyas, *Energy Procedia* 1 (2009) 149–154.
- [5] M. Rydén, A. Lyngfelt, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1271–1283.
- [6] Final report. CACHET project (FP VI-019972).
- [7] J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J.M. Palacios, *Energy Fuels* 18 (2004) 371–377.
- [8] P. Cho, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Fuel* 83 (2004) 1215–1225.
- [9] Q. Zafar, T. Mattisson, B. Gevert, *Energy Fuels* 20 (2006) 34–44.
- [10] P. Gayán, C. Dueso, A. Abad, J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, *Fuel* 88 (2009) 1016–1023.
- [11] T. Mattisson, M. Johansson, A. Lyngfelt, *Fuel* 85 (2006) 736–747.
- [12] M. Ishida, M. Yamamoto, T. Ohba, *Energy Convers. Manage.* 43 (2002) 1469–1478.
- [13] P. Erri, A. Varma, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5682–5687.
- [14] N. Berguerand, A. Lyngfelt, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2 (2008) 169–179.
- [15] R. Xiao, Q. Song, S. Zhang, W. Zheng, Y. Yang, *Energy Fuels* 24 (2010) 1449–1463.
- [16] R. Xiao, Q. Song, M. Song, Z. Lu, S. Zhang, L. Shen, *Combust. Flame* 157 (2010) 1140–1153.
- [17] T. Prohl, K. Mayer, J. Bolhàr-Nordenkamp, P. Kolbitsch, T. Mattisson, A. Lyngfelt, H. Hofbauer, *Energy Procedia* 1 (2009) 27–34.
- [18] H. Leion, A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jerndal, T. Mattisson, *Chem. Eng. Res. Des.* 86 (2008) 1017–1026.
- [19] M.M. Azis, E. Jerndal, H. Leion, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2010, doi:10.1016/j.cherd.2010.03.006.
- [20] A. Cuadrat, A. Abad, J. Adánez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, 4th International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden, Germany, 2009.
- [21] H. Leion, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Energy Fuels* 23 (2009) 2307–2315.
- [22] H. Leion, E. Jerndal, S. Britt-Marie Steenari, M. Hermansson, E. Israelsson, M. Jansson, R. Johnsson, A. Thunberg, T. Vadenbo, A. Mattisson, *Lyngfelt, Fuel* 88 (2009) 1945–1954.
- [23] M. Rydén, E. Cleverstam, A. Lyngfelt, T. Mattisson, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 3 (2009) 693–703.
- [24] E. Jerndal, H. Leion, T. Mattisson, A. Lyngfelt, 1st International Conference on Chemical Looping, Lyon, France, 2010.
- [25] R.K. Paramguru, P.C. Rath, V.N. Misra, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 26 (2005) 1–29.
- [26] E. Jerndal, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Chem. Eng. Res. Des.* 84 (2006) 795–806.
- [27] P. Cho, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 968–977.
- [28] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, M. Johansson, *Fuel* 86 (2007) 1021–1035.
- [29] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Celaya, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 533–549.
- [30] J. Adánez, A. Cuadrat, A. Abad, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, *Energy Fuels* 24 (2010) 1402–1413.
- [31] M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Therm. Sci.* 10 (2006) 93–107.
- [32] T. Mattisson, M. Johansson, A. Lyngfelt, *Energy Fuels* 18 (2004) 628–637.
- [33] M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Energy Fuels* 20 (2006) 2399–2407.
- [34] M. Rydén, E. Cleverstam, M. Johansson, A. Lyngfelt, T. Mattisson, *AIChE J.* 56 (2010) 2211–2219.



## **ARTÍCULO IV**



# **Performance of a low cost iron ore as oxygen carrier for Chemical Looping Combustion of gaseous fuels**

**Miguel A. Pans, Pilar Gayán\*, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Alberto Abad and Juan Adánez.**

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.)

Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

Phone number: +34 976 733 977

Fax number: +34 976 733 318

E-mail: [pgayan@icb.csic.es](mailto:pgayan@icb.csic.es)

\*Corresponding Author. Tel.: +34-976-733977; fax: +34-976-733318; E-mail address: [pgayan@icb.csic.es](mailto:pgayan@icb.csic.es) (P. Gayán)

**Keywords:** Chemical Looping Combustion, CO<sub>2</sub> Capture, Oxygen Carrier, Iron oxide

## **Abstract**

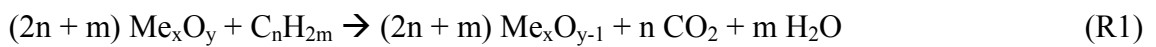
In this work the performance of an iron ore, composed mainly of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, is evaluated as oxygen carrier (OC) for chemical looping combustion (CLC) with gaseous fuels. The OC was characterized by TGA and evaluated in a continuous 500 W<sub>th</sub> CLC unit, using CH<sub>4</sub>, syngas and a PSA-offgas as fuels. The OC can fully convert syngas at 880 °C. However, lower conversion of the fuel was observed with methane containing fuels. In order to increase the reactivity of the OC with methane, the addition of a Ni-based OC was evaluated. However, an absence of the catalytic effect of the Ni-based OC was

measured. The performance of the iron ore regarding attrition and fluidization behaviour was satisfactory during 50 hours of hot operation in the continuous CLC plant. Thus, this low cost material is a suitable OC for gaseous fuels mainly composed of H<sub>2</sub> and CO.

## 1. Introduction

Since the late 19th century there is a rise in the average temperature of Earth's atmosphere and oceans due firstly to anthropogenic emissions that have intensified the natural greenhouse effect, causing global warming. About a third of the global CO<sub>2</sub> emissions come from the burning of fossil fuels in power generation. One of the options to overcome anthropogenic greenhouse effect is the development of CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS) technologies <sup>1</sup>. Among the different CCS technologies that are under development, Chemical-Looping Combustion (CLC) has been suggested as one of the most promising.

Chemical-Looping Combustion (CLC) is a novel combustion technology with inherent separation of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> that involves the use of an oxygen carrier, which transfers oxygen from air to the fuel avoiding the direct contact between them. Fig. 1 shows a general scheme of the CLC process. CLC system is made of two interconnected reactors, designated as air and fuel reactors. In the fuel reactor, the fuel gas (C<sub>n</sub>H<sub>2m</sub>) is oxidized to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O by a metal oxide (MeO) that is reduced to a metal (Me) or a reduced form of MeO:





The reduced oxide is further transferred into the air reactor where it is oxidized with air, and the material regenerated is ready to start a new cycle:



Thus, the combustion of the fuel is split in two reactions, which are carried out in the air and fuel reactors. The total heat produced in the system is the same as in normal combustion with air, but with the benefit of the inherent CO<sub>2</sub> separation in the flue gases. The flue gas leaving the air reactor contains only N<sub>2</sub> and unreacted O<sub>2</sub>. The exit gas from the fuel reactor contains only CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. After water condensation, almost pure CO<sub>2</sub> can be obtained with little energy lost for component separation.

An important key in the development of the CLC technology is the selection of an appropriate oxygen carrier for the CLC process. Usually, an oxygen carrier consists of a metal oxide supported on an inert material <sup>2</sup>. To develop an optimum oxygen carrier, synthetic particles based on a metal oxide and a support has been prepared by several methods with high performance and stability <sup>3-5</sup>.

Adánez et al. <sup>6, 7</sup> at ICB-CSIC in Spain tested the suitability of Ni-based oxygen carriers prepared by impregnation on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  for methane and syngas combustion in a continuously operated 500 W<sub>th</sub> CLC unit. At 880 °C, an oxygen-carrier to fuel ratio higher than 1.5 and a solid inventory in the fuel-reactor of 600 kg per MW<sub>th</sub> were necessary to reach combustion efficiencies close to the maximum allowed by the thermodynamic constraint.

Johansson et al. <sup>8</sup> carried out different tests using syngas and natural gas as fuels in a continuous 300 W CLC system with a Ni-based OC, with very high conversion of the fuel and, therefore, high combustion efficiencies. The same facility was used by Abad et

al.<sup>9</sup> to perform experiments using a Mn-based oxygen carrier and syngas as fuel for 70 h with high efficiencies at temperatures in the range 800-950°C.

Thus, Abad et al.<sup>10</sup> used an oxygen-carrier of 60 wt. % of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support prepared by freeze granulation in 300W<sub>th</sub> continuous unit. Tests using natural gas or syngas as fuel were carried out at temperatures from 800 to 950°C for a total of 40 h in combustion conditions. The combustion efficiency of syngas was high, about 99% for all experimental conditions. However for methane combustion, efficiencies ranged up to 94%. Gayan et al.<sup>11</sup> used a synthetic Fe-based oxygen carrier, made by incipient impregnation on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in a continuous CLC unit to burn a simulated PSA off-gas and methane as fuels, during 46 h. An oxygen carrier to fuel ratio > 1.5 was needed to reach full combustion efficiencies at 880°C. The solids inventory needed to reach full combustion of the fuel was around 500 kg/MW<sub>th</sub> at 880°C, which corresponds to a Fe inventory of 50 kg/MW<sub>th</sub>. This metal inventory was the lowest one found, working with Fe-based materials.

Another route of OC development is to find low-cost and environmental friendly materials with suitable properties to work as oxygen carrier. In that sense mineral, ores and industrial residues or by-products are good choices. Our research group has been analyzing the behavior of residues as oxygen carriers. Mendiara et al.<sup>12</sup> conducted the study of the reactivity of an iron waste material from aluminium manufacture to different gases in TGA and batch fluidized bed reactor (FB). TGA experiments showed that the bauxite waste samples reacted more rapidly with H<sub>2</sub> than with CO and CH<sub>4</sub>. In batch FB experiments, H<sub>2</sub> and CO were completely converted. CH<sub>4</sub> was partially converted at all temperatures and reducing times tested. The same material was tested by Ortiz et al.<sup>13</sup> as oxygen carrier in a 500 W<sub>th</sub> CLC unit to burn different kind of gas fuels such as a simulated PSA tail gas, syngas and CH<sub>4</sub>. The OC showed enough high

oxygen transport capacity and reactivity to fully convert syngas at 1153 K. The high combustion efficiencies achieved with CO and H<sub>2</sub> are comparable to those obtained in the same conditions using a highly reactive synthetic Fe-based material <sup>14</sup>.

Another low cost source is to use minerals as oxygen carriers. Ilmenite has been studied as a possible oxygen carrier for CLC with gaseous fuels <sup>15-18</sup>. The material showed an adequate reactivity working with syngas as fuel, but the conversion achieved working with CH<sub>4</sub> as fuel was relatively low.

As has been seen above, high reactivities could be achieved with iron minerals or iron waste products from industry using CO and/or H<sub>2</sub> as fuels, being the main drawback of these materials its low reactivity with CH<sub>4</sub>. However, Ryden et al. achieved high methane conversion mixing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing waste materials from the steel industry with a 5 wt% of NiO-based particles <sup>19</sup>. Similar results were found by the same authors using ilmenite as oxygen carrier <sup>20</sup>. An increase in combustion efficiency with a factor of 3 were observed adding 5 wt.% of NiO-based particles to the ilmenite bed in a batch fluidized-bed reactor, using CH<sub>4</sub> as fuel. Working in a small circulating fluidized-bed reactor, the addition of a small amounts of NiO (≈1 wt. %) increase the conversion of the fuel considerably.

The aim of this work is to analyze the behaviour of a natural mineral coming from a hematite mine composed mainly of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as oxygen carrier for its use in a the CLC process using gaseous fuels. Particle reactivity was evaluated in a TGA. The oxygen carrier behavior with respect to gas combustion was performed in continuous operation in a 500 W<sub>th</sub> CLC prototype using CH<sub>4</sub>, syngas and a PSA-offgas. The effect on the combustion efficiency of the operating conditions, such as oxygen carrier to fuel ratio and fuel reactor temperature has been determined also in the continuous unit. Moreover,

the effect of Ni addition on the methane conversion was also evaluated in the continuous unit.

## **2. Experimental section**

### **2.1. Oxygen carrier materials**

A mineral from a hematite mine in Tierga (Zaragoza, Spain) was tested. It was crushed and sieved to the desired size (100–300 $\mu$ m).

A Ni-based OC was prepared over  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (obtained by calcination of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1150 °C during 2 hours) particles of 0.1-0.32 mm with density of 2.0 g/cm<sup>3</sup> and porosities of 47.3 % respectively. The details of the preparation of the Ni-based OC have been described elsewhere <sup>6</sup>.

Several techniques have been used to characterize physically and chemically the fresh and after-used oxygen carrier particles. The composition of the oxygen carrier was determined by ICP (Jobin Yvon 2000 apparatus). The identification of crystalline chemical species was carried out by powder X-ray diffraction (XRD) patterns acquired in an X-ray diffractometer Bruker AXS D8ADVANCE using Ni-filtered Cu K $\alpha$  radiation equipped with a graphite monochromator. The force needed to fracture a particle was determined using a Shimpo FGN-5X crushing strength apparatus. The mechanical strength was taken as the average value of at least 20 measurements. The pore volume was measured by Hg intrusion in a Quantachrome PoreMaster 33, whereas the skeletal density of the particles was measured with a Micromeritics AccuPyc II 1340 helium pycnometer. The surface area of the oxygen carrier was determined by the

Brunauer–Emmett–Teller (BET) method by adsorption/desorption of nitrogen at 77 K in a Micro-meritics ASAP-2020 (Micromeritics Instruments Inc.).

The solids were chemically and physically characterized through the different techniques described above, both fresh and used in continuous CLC operation samples, in order to know the possible changes that could take place in the solid after its use in continuous operation. Table 1 shows the mineral composition determined by ICP.

The main physical and chemical properties of the OCs are shown in Table 2. The main solid phases of the hematite mineral, identified by XRD diffraction, were hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), and  $\text{SiO}_2$ . The mineral was calcined at  $950^\circ\text{C}$  during 12 h, in order to decompose the dolomite impurities present in the sample to CaO and MgO and to increase its mechanical strength.

The oxygen transport capacity,  $R_{OC}$ , is defined as the mass fraction of the oxygen carrier that can be used in the oxygen transfer:

$$R_{OC} = \frac{m_o - m_r}{m_o} \quad (1)$$

where  $m_o$  and  $m_r$  are the mass of fully oxidized and reduced sample, respectively.

The value of the oxygen transport capacity,  $R_{OC}$ , depends on the final oxidation state after reduction. Only the transformation from hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) to magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) may be applicable for industrial CLC systems, due to thermodynamic limitations. Further reduction to wustite ( $\text{FeO}$ ) or Fe would increase the equilibrium concentrations of CO and  $\text{H}_2$ <sup>21</sup> decreasing the  $\text{CO}_2$  purity obtained in the fuel reactor. Besides, some authors have found agglomeration problems in the bed associated with the oxidation of wustite in air<sup>22, 23</sup>. Thus, the reduction to FeO or Fe should be prevented in a CLC system.

The active  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content of the OC is 76 wt. % corresponding to an oxygen transport capacity of 2.54 %, calculated assuming that  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is reduced to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The active  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content was determined in a TGA using 15%  $\text{H}_2$  at 950°C. As it can be observed comparing tables 1 and 2 the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration determined by ICP is different to the one obtained by TGA. The percentage determined by ICP corresponds to the total amount of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  present in the mineral and the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration determined in TGA corresponds to the amount of iron reducible species, which are the species to take part in the Chemical Looping Process. A high value of crushing strength was obtained, adequate for fluidization operation.

### **2.3. Reactivity tests in TGA**

The reactivity of the oxygen carrier was determined in a TGA, CI electronics type, described elsewhere<sup>24</sup>. For the experiments, the oxygen carrier was loaded in a platinum basket and heated to the set operating temperature in air atmosphere. After weight stabilization, the experiment was started by exposing the oxygen carrier to alternating reducing and oxidizing conditions. To avoid mixing of combustible gas and air, nitrogen was introduced for two min after each reducing and oxidizing period.

The reactivity of the oxygen carrier was determined with different reducing gases:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$  at different temperatures (950 and 830°C). The gas composition was 15 vol.% of the reducing gas. In the experiments with  $\text{CH}_4$ , 20 vol. % of  $\text{H}_2\text{O}$  was introduced to avoid carbon formation by methane decomposition. Steam was incorporated to the gas stream by bubbling through a water containing saturator at the selected temperature to reach the desired water concentration. Similarly, 20 vol.%  $\text{CO}_2$  was introduced together with  $\text{CO}$  to avoid carbon formation by the carbon gasification

reaction. In all cases, nitrogen was used to balance. For oxidation reaction, 100% air was used as reacting gas.

The conversion of solids for the reduction reaction was calculated as:

$$X_r = \frac{m_{ox} - m}{R_{OC} m_{ox}} \quad (2)$$

$m_{ox}$  being the mass of the fully oxidized solids,  $m$  the instantaneous mass of the sample and  $R_{OC}$  the oxygen transport capacity of solids for the transformation between  $Fe_2O_3$  and  $FeO \cdot Al_2O_3$ , given by Table 1. The conversion for the oxidation reaction was calculated as  $X_o = 1 - X_r$ .

#### 2.4. Batch fluidized bed reactor

Several reduction-oxidation cycles were carried out in a batch fluidized bed reactor with a mixture of mineral+Ni-based OC, in order to know the gas product distribution during reaction. The experimental set-up has been described elsewhere <sup>11</sup>.

The tests were carried out at 950°C with an inlet superficial gas velocity into the reactor of 10 cm/s. The composition of the reducing gas was 25 vol.%  $CH_4$  and 10 vol.%  $H_2O$ . The fluidized bed was fed with 200 g of a mixture mineral+Ni-based OC, with a 2 wt.% of NiO and 64 wt.% of  $Fe_2O_3$ .

The back-mixing in the system, which was illustrated by the transient changes in gas concentration during the first seconds of reaction, was considered in order to obtain the actual concentration of the gases in the bed. The correction was done using a method of

deconvolution that takes into account the gas residence time distribution in the system

25

## **2.5. ICB-CSIC-g1 facility**

Fig. 2 shows a schematic diagram of the continuous atmospheric CLC facility used in this work, which was designed and built at Instituto de Carboquímica (CSIC). The pilot plant was basically composed of two interconnected fluidized-bed reactors –the air and fuel reactors–, a riser for solids transport from the air reactor (AR) to the fuel reactor (FR), a solid valve to control the solids flow rate fed to the fuel reactor, a loop seal and a cyclone. This design allowed the variation and control of the solid circulation flow rate between both reactors.

The FR consisted of a bubbling fluidized bed (0.052 m i.d.) with a bed height of 0.1 m. The oxidation of the carrier took place at the AR, which consisted of a bubbling fluidized bed (0.05 m i.d.) with a bed height of 0.1 m, followed by a riser of 0.02 m i.d. and 1 m height. The regeneration of the oxygen carrier happened in the dense bed part of the AR allowing residence times high enough for the complete oxidation of the reduced carrier. The gas outlet streams of the FR and AR were drawn to respective on-line gas analyzers to get continuous data of the gas composition. CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> were measured at the fuel reactor outlet via an NDIR analyzer (Maihak S710) together with H<sub>2</sub> using a thermal conductivity analyzer (Maihak S710). At the outlet of air reactor, CO and CO<sub>2</sub> were measured by an NDIR analyzer (Siemens/Ulramat 22P), and O<sub>2</sub> by a paramagnetic analyzer (Siemens/Oxymat 5E). The experimental set up is described in detail elsewhere <sup>11</sup>.

The total solids inventory in the system was about 1.7 kg of solid material. The temperature in the air reactor was always kept constant at about 950°C. The inlet flow of



fuel was 300 lN/h, which corresponds to an inlet gas velocity in the fuel reactor of 0.17 m/s. The inlet air flow in the AR was 720 lN/h as primary air, (0.46 m/s at 880°C), and 150 lN/h as secondary air. Nitrogen was used to fluidize the bottom loop seal (52.5 lN/h).

Table 3 shows a summary of the different operating conditions used in the tests. Three different fuels were used during the experimental work: CH<sub>4</sub>, syngas and a simulated PSA off-gas. The composition of the simulated PSA off-gas fed to the FR was 12 % of CH<sub>4</sub>, 18 % of CO, 25 % of H<sub>2</sub> and 45 % of CO<sub>2</sub> <sup>26</sup>. The syngas composition fed to the reactor for the different ratios was selected to fulfil the water-gas shift equilibrium (WGS) at the operating temperature, which was assumed achieved immediately at the inlet of the FR. Two different CO/H<sub>2</sub> molar ratios (1 and 3) were also used, corresponding to typical gas compositions obtained in coal gasification processes. No steam was added to the fuel reactor in neither of the experiments.

The oxygen carrier-to-fuel ratio ( $\phi$ ) was defined by Eq. (3), as:

$$\phi = \frac{F_{Fe_2O_3}}{bF_{Fuel}} \quad (3)$$

$F_{Fe_2O_3}$  being the molar flow rate of the iron oxide and  $F_{Fuel}$  is the inlet molar flow rate of the fuel in the FR. The parameter b is the stoichiometric coefficient of the fuel gas mixture, calculated in Eq. (4) as:

$$b = \frac{4x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2}}{x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2}} \quad (4)$$

Thus, the oxygen carrier-to-fuel ratio ( $\phi$ ) was defined as the ratio between the oxygen supplied and the oxygen needed to stoichiometrically react with the fuel flow. A value of the  $\phi$  ratio equal to unity means that the oxygen supplied by the solids is exactly the stoichiometric oxygen to fully convert the fuel gas to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .

To analyze the effect of the  $\phi$  ratio, experiments were carried out varying the flow of fuel, but maintaining roughly constant the solids circulation flow-rate. To maintain the total flow of fuel gas entering to the fuel reactor, the corresponding flow of nitrogen was added in every case. When the flow is varied, the air to fuel ratio, the solids inventory per  $\text{MW}_{\text{th}}$  ( $m_{\text{FR}}^*$ ) and the gas concentration were varied simultaneously. Under all operating conditions, the ratio of the constituent gases of the PSA off-gas, i.e.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  was maintained constant.

The effect of the fuel composition was evaluated working with  $\text{CH}_4$  and syngas. The effect of FR temperature on combustion efficiency was analyzed using  $\text{CH}_4$  as fuel. Experiments M-1 to M-3 were performed at  $830^\circ\text{C}$ ; experiments M-4 to M-6 at  $880^\circ\text{C}$ ; and experiments M-7 and M-8 at  $930^\circ\text{C}$ . The effect on combustion efficiency of the physical addition of a Ni-based OC was analysed using  $\text{CH}_4$  as fuel (experiments M-9 and M-10).

Experiments PSA-1 to PSA-4 were conducted using a simulated PSA-offgas as fuel, at  $880^\circ\text{C}$ , varying the oxygen carrier-to-fuel ratio.

Two different  $\text{CO}/\text{H}_2$  molar ratios (1, experiments S1 to S3, and 3, experiments S-4 to S-6) were also used when syngas was using as fuel, corresponding to typical gas compositions obtained in coal gasification processes.

To evaluate the behaviour of the oxygen carrier during the combustion tests, the combustion efficiency  $\eta_c$ , defined in Eq. (5), was used as a key parameter. The combustion efficiency ( $\eta_c$ ) was defined as the ratio of the oxygen consumed by the gas

leaving the FR to that consumed by the gas when the fuel is completely burnt to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. So, the ratio gives an idea about how the CLC operation is close or far from the full combustion of the fuel, i.e.  $\eta_c = 100\%$ .

$$\eta_c = \frac{(2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})_{out} F_{out} - (2x_{CO_2} + x_{CO})_{in} F_{in}}{(4x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2})_{in} F_{in}} 100 \quad (5)$$

$F_{in}$  being the molar flow of the inlet gas stream,  $F_{out}$  the molar flow of the outlet gas stream, and  $x_i$  the molar fraction of the gas in the inlet or outlet gas stream.

In previous works an increase in the reactivity of the OC with the number of redox cycles was observed<sup>14</sup>. So, the hematite mineral used in this work was firstly activated during the first hours of continuous operation, prior to the performing of the experiments. The activation process took place in the continuous unit, feeding CH<sub>4</sub>, at 880°C in the FR.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Reactivity in TGA

The OC was first characterized by TGA, in order to know their reactivity with different fuel gases (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and CO), since methane, syngas (CO+H<sub>2</sub>) and PSA-offgas (a mixture of H<sub>2</sub>+CO+CH<sub>4</sub>) were used as fuel in the continuous unit. The influence of the temperature was also studied.

For Fe-based oxygen carriers, different reduction reactions are possible depending on the reducing gas composition and temperature. For the data presented here, it was assumed that the weight variations observed in the TGA were mainly associated with the transformation Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Fig. 3 shows the reduction and oxidation conversions

versus time curves for the calcined mineral sample before activation, using  $H_2$ , CO and  $CH_4$  as reacting gases, and air for the oxidation, at  $950^\circ C$ . As it can be seen the oxygen carrier exhibited very fast reduction and oxidation rates with  $H_2$  and CO. However, the reactivity obtained with  $CH_4$  is considerably lower. This results agree with the ones obtained by Abad et al.<sup>10,27</sup> who determined that the reactivity of a synthetic iron-based oxygen carrier was higher using  $H_2$  or CO than the one obtained with  $CH_4$  as a reducing gas. Also Leion et al.<sup>16</sup> and Adánez et al.<sup>28</sup> observed the same behaviour with ilmenite, a natural mineral mainly composed by iron and titanium and Ortiz et al.<sup>13</sup> using an iron waste material.

The effect of the temperature was tested working at  $830^\circ C$ . As it can be seen in Fig. 3 no important effect was observed using CO and  $H_2$  as reacting gases and fast conversion of the carrier was obtained anyway. However, in case of use  $CH_4$  as reacting gas, an important effect of the temperature was showed and the difference between the reactivities with CO and  $H_2$  and the reactivity with  $CH_4$  were more pronounced.

The reactivity of the oxygen carrier particles after activation in the CLC unit was analyzed also by TGA, using  $CH_4$  as reducing gas at  $950^\circ C$ . Comparing the results achieved with the ones obtained with the calcined ones it can be seen a considerable increase of the reactivity, both for oxidation and reduction reaction, evidence of the activation of the sample.

### **3.2. Test in ICB-CSIC-g1 facility**

A total of about 56 h at hot conditions, of which 50 corresponded to combustion conditions were carried out in the facility using the Fe-based oxygen carrier. The effect of oxygen carrier-to-fuel ratio, the temperature of the fuel reactor and the fuel

composition on the combustion efficiency,  $\eta_c$ , was analyzed. PSA off-gas, methane and syngas were used as fuel gases during the experimental tests.

The gas product concentrations of the fuel and air reactors were measured by on line analyzers. These gas concentrations were used to make carbon, hydrogen and oxygen mass balances over the whole reactor system. For better comparison, the results are presented in  $N_2$  free basis and/or dry basis. CO and  $CO_2$  concentrations at the outlet of the AR were never detected in any test. Thus, no losses in  $CO_2$  capture were produced by carbon transfer to the AR, reaching 100 %  $CO_2$  capture in the process.

### **3.2.1. Effect of fuel composition**

Fig. 4 shows the effect of  $\phi$  on the combustion efficiency using the hematite mineral as oxygen carrier, using PSA off-gas, methane and syngas as fuel gases. Full conversion of the fuel was almost reached when syngas was fed in the fuel reactor, whatever the ratio  $CO/H_2$  used due to the high reactivity of the hematite mineral with these gases. Lower conversion of the fuel was observed with methane containing fuels, i.e. PSA-offgas and  $CH_4$ , because the lower reactivity of the hematite mineral with  $CH_4$ , compared to CO and  $H_2$ , as it was determined in TGA. In these cases, therefore, the higher  $CH_4$  content in the fuel, the lower combustion efficiency.

The low conversion of methane was the main responsible of the low combustion efficiencies obtained as can be seen in Fig. 5, where the effect of the oxygen carrier-to-fuel ratio on the gas product concentration measured at the outlet of the fuel reactor in dry and  $N_2$  free basis when PSA off-gas,  $CH_4$  or syngas was used as fuel gas. In all cases the amount of unconverted  $H_2$  and CO are very low. Using methane containing gases the main unconverted gas is  $CH_4$ .

Different alternatives to increase the reactivity of the hematite mineral with  $\text{CH}_4$  were postulated, as increasing the fuel reactor temperature, or the addition of small amounts of highly reactive materials like a Ni-based OC, who catalyzes the  $\text{CH}_4$  reforming to CO and  $\text{H}_2$ <sup>19, 20, 23, 29</sup>, high reactive gases with the hematite mineral.

### **3.2.2. Effect of the fuel reactor temperature**

Fig. 6 shows the effect of  $\phi$  on the combustion efficiency using the hematite mineral as oxygen carrier, working with  $\text{CH}_4$  as fuel gas at 830, 880 and 930°C. A considerable effect of the fuel reactor temperature on the combustion efficiency was found, as it was expected from the TGA reactivity analysis of the OC. However, full combustion of the fuel was not yet reached, even though working at 930°C. FR temperatures higher than 950°C are not possible in the process since AR temperatures higher than 1000 °C are not feasible. From results showed in Fig. 6 it can be deduced that combustion efficiency would be also low at these high temperatures.

### **3.2.3. Effect of the Ni addition.**

Several studies were performed with the addition of certain amount of nickel oxide using different experimental configurations as fixed bed<sup>30</sup>, batch fluidized-bed reactor<sup>19, 23, 29</sup>, 300W<sub>th</sub> circulating fluidized-bed reactor<sup>20</sup> and 500 W<sub>th</sub> unit<sup>31</sup>. In all cases the physical addition of a small amount of a Ni-based OC on a Fe-based OC particles bed had a positive effect on the combustion efficiency.

So, in order to increase the combustion efficiency using  $\text{CH}_4$  as fuel, it was added a small amount of a Ni-based OC to hematite mineral. This Ni-based OC had been

previously confirmed as highly efficient oxygen carrier for chemical looping reforming process of methane<sup>32</sup>. The main physical and chemical properties of the Ni-based OC are shown in Table 1. It was added the necessary amount of Ni-based OC to obtain a mixture with a 5 wt.% of NiO.

Fig. 7 a) shows the effect of  $\phi$  on the combustion efficiency using the physical mixture of mineral+Ni-based OC at 930°C. No substantial improvement of the combustion efficiency was measured, as it can be observed comparing these results with the ones obtained with the mineral at the same temperature. The CH<sub>4</sub> concentration at the FR outlet was similar to the one achieved with the mineral without mixing, confirming the absence of the catalytic reforming effect of the Ni-based OC, as it can be observed in Fig. 7 b).

### **3.2.3.1. Analysis of the lack of catalytic effect**

The results obtained disagree with previous ones regarding the beneficial effect of Ni addition<sup>19, 20, 23, 29-31</sup>. To analyze deeply this lack of catalytic effect in the results found in the continuous CLC unit, several studies were carried out in the batch fluidized bed reactor.

Firstly, several reducing cycles were carried out with a mixture of mineral and Ni-based OC with different reducing times in order to determine the gas product distribution.

Fig. 8.1 shows the outlet product gas distributions for a different reductions period of 330, 600 and 1200 seconds working with the mixture mineral + Ni-based OC, at 950°C. As it can be observed a 5 vol.% of unconverted CH<sub>4</sub> leaves the reactor from the beginning. After 250 seconds, approximately, CO and H<sub>2</sub> concentrations begins to increase and the CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O concentrations begins to decrease. At 1200 seconds

all the  $\text{CH}_4$  is converted into a mixture of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . OC samples were taken after each cycle i.e. at 330, 600 and 1200 seconds of reducing time, in order to identify the crystalline chemical species present in each sample by XRD patterns. Fig. 8.2 shows the XRD diffractograms. At 330 seconds XRD patterns revealed the presence of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{NiO}$  forms. No metallic  $\text{Ni}$  was detected. At 600 seconds the metallic  $\text{Ni}$  appears, together with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeO}$  forms. Finally, at 1200 seconds, only  $\text{Ni}^0$  and  $\text{FeO}$  were detected in the sample.

This data reveals that the metallic  $\text{Ni}^0$  appears together with the  $\text{FeO}$  form. When  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reduction goes to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , the OC is able to convert the  $\text{CH}_4$  into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , and no  $\text{H}_2$  is generated to reduce  $\text{NiO}$  to  $\text{Ni}^0$ . When  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  starts to reduce to  $\text{FeO}$ , thermodynamically the oxygen carrier is not able to fully convert the  $\text{CH}_4$  into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , and a partial combustion of the fuel takes place, obtaining  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$ . The  $\text{H}_2$  produced reduce the  $\text{NiO}$  to  $\text{Ni}^0$ , and the metallic  $\text{Ni}$  can catalyze the  $\text{CH}_4$  decomposition. So, only when all the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is completely reduced to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  form starts to be reduced to  $\text{FeO}$ , the  $\text{NiO}$  can be reduced to  $\text{Ni}^0$ .

The product distribution obtained in the batch experiments was confirmed by thermodynamic simulation with the HSC Chemistry 6.1 program<sup>33</sup>. The simulation was carried out at  $950^\circ\text{C}$  and 1 bar. Fig. 9 shows the amount of all the different species as a function of the  $\text{CH}_4$  feed. As it can be seen, when  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  coexist, the  $\text{CH}_4$  is converted to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{NiO}$  stays in its oxidized form. When the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  concentration begins to decrease and  $\text{FeO}$  concentration increases,  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$  concentration begin to increase, as a consequence of the partial combustion of  $\text{CH}_4$ , and the  $\text{NiO}$  is reduced to  $\text{Ni}^0$  by the  $\text{H}_2$  produced.

Moreover, the  $\text{Ni}^0$  could be oxidized by the  $\text{H}_2\text{O}$  formed in the combustion reaction, avoiding the catalytic reformer effect of the metallic  $\text{Ni}$ . In order check if this reaction



happens in the FR, a test in the batch fluidized bed reactor with a mixture of hematite mineral and the Ni-based OC was carried out. Previously, the NiO present in the Ni-based OC was reduced to  $\text{Ni}^0$  in the batch fluidized bed reactor with  $\text{H}_2$ . The reduction period was 1 h, in order to reduce completely the NiO. After the experiment, a sample was analyzed by XRD patterns, confirming that the NiO was completely reduced to  $\text{Ni}^0$ .

The Ni-based OC reduced was mixed with the hematite mineral OC, obtaining a mixture with a 2 wt.% of NiO. The test was carried out at 950°C with 15 vol.%  $\text{CH}_4$  and 20 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ . The reduction time was 270 seconds, in order to reduce the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , as happens inside the FR. After reaction, XRD patterns of the sample showed the presence of the oxidized NiO together with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , confirming that  $\text{H}_2\text{O}$  oxidized the reduced  $\text{Ni}^0$ .

As it was commented, the results achieved with Ni addition disagree with the ones found so far in literature. The reasons for that could be the impossibility of reducing the NiO in the operation conditions used. The presence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in the FR avoids the reduction of NiO to  $\text{Ni}^0$ . A high  $\text{H}_2$  concentration is necessary to reduce NiO. If  $\text{Ni}^0$  is formed, it can catalyze the  $\text{CH}_4$  reforming and improve the combustion efficiency. In the continuous unit, low  $\text{H}_2$  concentrations were measured (Fig. 7 b). Therefore, the reduction of NiO did not occur in the FR and an absence of catalytic reforming effect was found.

#### **3.3.4. Oxygen carrier behaviour**

It is important that the OC can survive for a long period of time in a CLC system. A total of 56 h at hot conditions, of which 50 h corresponded to combustion conditions, were carried out in continuous operation. A batch of particles of 1.7 kg was used

without replacement or adding new material. During operation, different solid samples were taken from the cyclones and filters to study the variation in their physical and chemical properties with time. It must be pointed out that during the whole operation time, the oxygen carrier particles never showed agglomeration or defluidization problems.

Attrition and fragmentation of particles was also analyzed during the process. Particles elutriated from the fluidized bed reactors during operation were recovered in the cyclones and filters and weighted to determine the attrition rate. It was assumed as attrition those particles of size under 40  $\mu\text{m}$ . Fig. 10 shows the evolution with time of the attrition rate of the oxygen carrier during the whole operation in the continuous unit. The attrition rate was high during the first hours as a consequence of the rounding effects on the irregularities of the particles and because of the fines stuck to the particles during their preparation. However, the attrition rate after 20 h of operation stabilized at approximately 0.05 wt.%/h which remains roughly constant up to the 50 hours of operation. This attrition rate corresponds to a particle lifetime of 2000 h. An oxygen carrier with high attrition can be a problem during operation in CLC. Nevertheless, the attrition rate measured with the iron ore in the CLC system was low considering its low cost.

The evolution of the textural and structural properties of the oxygen carrier was studied by different techniques. Table 1 shows the main properties of this batch of used oxygen carrier particles and were compared to those of fresh particles. A slightly decrease of the mechanical strength of the particles, from 4.6 N to 3.0 N, was observed after operation at high temperatures.

The real density of the used particles presented a very slight decrease. The carrier porosity slightly decreased and the BET surface area remains at low values after

operation. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content of the used particles was also determined by complete reduction of the sample with hydrogen in TGA. The iron content in the oxygen carrier remains constant, maintaining the oxygen transport capacity of the material.

The powder XRD patterns of the used carrier revealed the presence of the same compounds that in calcined particles, indicating the stability of the main inert oxides present in the material ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ ). No other iron phases than hematite and magnetite were found in the different samples analyzed during operation coming from the fuel and air reactor. Hematite was found in samples extracted from the air reactor, whereas magnetite also appears in samples taken from the fuel reactor. This fact indicates that full oxidation of the oxygen carrier was performed in the air reactor.

#### **4. Conclusions**

A natural iron ore coming from a hematite mine and composed mainly of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was tested as oxygen carrier in a continuous CLC facility burning different fuel gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  and PSA-offgas).

The oxygen carrier was first characterized by TGA to determinate the  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$  reactivity of the oxygen carrier. The oxygen carrier exhibited very fast reduction and oxidation rates with  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$  and low reactivity with  $\text{CH}_4$ .

Continuous operation in a 500  $\text{W}_{\text{th}}$  CLC facility was performed during 56 h. The effect of the fuel reactor temperature on the combustion efficiency was analyzed. The oxygen carrier showed enough reactivity to fully convert the simulated syngas at 880 °C, whatever the ratio  $\text{CO}/\text{H}_2$  used. However, lower conversion of the fuel was observed with methane containing fuels because of the lower reactivity of the oxygen carrier with this gas.

A physical addition of a Ni-based OC was carried out in order to increase the combustion efficiency of CH<sub>4</sub>. No improvement of the combustion efficiency was measured working with a 5 wt.% of NiO at 930°C. The absence of the catalytic effect of Ni in the tests carried out in the continuous unit was explain by the presence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as the reduced iron compound.

The oxygen carrier did not show agglomeration or defluidization problems and the attrition rate measured was low. Thus, a low cost material, based on an iron ore, has been found successfully for CLC operation with syngas.

## Acknowledgments

P. Gayán thanks to CSIC for the financial support of the project 201180E102. M.A. Pans thanks MICINN for the FPI fellowship. The authors also thank PROMINDSA for providing the iron ore used in this work.

## References

1. *IPPC Carbon Dioxide Capture and Storage* Cambridge University Press: Cambridge, England, 2005; p 443.
2. Adanez, J.; Abad, A.; Garcia-Labiano, F.; Gayan, P.; de Diego, L. F., Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, 38, (2), 215-282.
3. Gayan, P.; Dueso, C.; Abad, A.; Adanez, J.; de Diego, L. F.; Garcia-Labiano, F., NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods. *Fuel* **2009**, 88, (6), 1016-1023.

4. Mattisson, T.; Johansson, M.; Lyngfelt, A., The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Fuel* **2006**, 85, (5-6), 736-747.
5. Ishida, M.; Yamamoto, M.; Ohba, T., Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle circulation at 1200 degrees C. *Energy Conversion and Management* **2002**, 43, (9-12), 1469-1478.
6. Adanez, J.; Dueso, C.; de Diego, L. F.; Garcia-Labiano, F.; Gayan, P.; Abad, A., Methane Combustion in a 500 W-th Chemical-Looping Combustion System Using an Impregnated Ni-Based Oxygen Carrier. *Energy & Fuels* **2009**, 23, (1), 130-142.
7. Dueso, C.; Garcia-Labiano, F.; Adanez, J.; de Diego, L. F.; Gayan, P.; Abad, A., Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Fuel* **2009**, 88, (12), 2357-2364.
8. Johansson, E.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Thunman, H., Combustion of syngas and natural gas in a 300 W chemical-looping combustor. *Chemical Engineering Research and Design* **2006**, 84, (A9), 819-827.
9. Abad, A.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Ryden, M., Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier. *Fuel* **2006**, 85, (9), 1174-1185.
10. Abad, A.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Johansson, M., The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor. *Fuel* **2007**, 86, (7-8), 1021-1035.
11. Gayan, P.; Pans, M. A.; Ortiz, M.; Abad, A.; de Diego, L. F.; Garcia-Labiano, F.; Adanez, J., Testing of a highly reactive impregnated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit. *Fuel Processing Technology* **2012**, 96, 37-47.

12. Mendiara, T.; Abad, A.; de Diego, L. F.; Garcia-Labiano, F.; Gayan, P.; Adanez, J., Use of an Fe-Based Residue from Alumina Production as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels* **2012**, 26, (2), 1420-1431.
13. Ortiz, M.; Gayan, P.; de Diego, L. F.; Garcia-Labiano, F.; Abad, A.; Pans, M. A.; Adanez, J., Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion: Use of an iron-based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas. *Journal of Power Sources* **2011**, 196, (9), 4370-4381.
14. Mendiara, T.; Perez, R.; Abad, A.; de Diego, L. F.; Garcia-Labiano, F.; Gayan, P.; Adanez, J., Low-Cost Fe-Based Oxygen Carrier Materials for the iG-CLC Process with Coal. 1. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51, (50), 16216-16229.
15. Proll, T.; Mayer, K.; Bolhar-Nordenkamp, J.; Kolbitsch, P.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Hofbauer, H., Natural minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system. In *Greenhouse Gas Control Technologies 9*, Gale, J.; Herzog, H.; Braitsch, J., Eds. Elsevier Science Bv: Amsterdam, 2009; Vol. 1, pp 27-34.
16. Leion, H.; Lyngfelt, A.; Johansson, M.; Jerndal, E.; Mattisson, T., The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research & Design* **2008**, 86, (9A), 1017-1026.
17. Azis, M. M.; Jerndal, E.; Leion, H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A., On the evaluation of synthetic and natural ilmenite using syngas as fuel in chemical-looping combustion (CLC). *Chemical Engineering Research & Design* **2010**, 88, (11A), 1505-1514.

18. Cuadrat, A.; Abad, A.; Adánez, J.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P., Behaviour of Ilmenite as Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion. In *International Conference on Clean Coal Technologies*, Dresden, Germany, 2009.
19. Ryden, M.; Cleverstam, E.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T., Waste products from the steel industry with NiO as additive as oxygen carrier for chemical-looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2009**, 3, (6), 693-703.
20. Ryden, M.; Johansson, M.; Cleverstam, E.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T., Ilmenite with addition of NiO as oxygen carrier for chemical-looping combustion. *Fuel* **2010**, 89, (11), 3523-3533.
21. Abad, A.; Garcia-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayan, P.; Adanez, J., Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H<sub>2</sub>) for chemical-looping combustion. *Energy & Fuels* **2007**, 21, (4), 1843-1853.
22. Cho, P.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A., Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, (3), 968-977.
23. Ryden, M.; Cleverstam, E.; Johansson, M.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Ce-, Ca-, or Mg-Stabilized ZrO<sub>2</sub> as Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion Using NiO as Additive. *Aiche Journal* **2010**, 56, (8), 2211-2220.
24. Adanez, J.; de Diego, L. F.; Garcia-Labiano, F.; Gayan, P.; Abad, A.; Palacios, J. M., Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy & Fuels* **2004**, 18, (2), 371-377.
25. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*. New York, 1981.
26. Final report. CACHET project (FP VI-019972).

27. Abad, A.; Adanez, J.; Garcia-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayan, P.; Celaya, J., Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science* **2007**, 62, (1-2), 533-549.
28. Adanez, J.; Cuadrat, A.; Abad, A.; Gayan, P.; de Diego, L. F.; Garcia-Labiano, F., Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels* **2010**, 24, 1402-1413.
29. Johansson, M.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A., Creating a synergy effect by using mixed oxides of iron- and nickel oxides in the combustion of methane in a chemical-looping combustion reactor. *Energy & Fuels* **2006**, 20, (6), 2399-2407.
30. Ryden, M.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T.; Chen, D.; Holmen, A.; Bjorgum, E., Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming;  $\text{La}_{x}\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{y}\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites and mixed-metal oxides of NiO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2008**, 2, (1), 21-36.
31. Pans, M. A.; Gayán, P.; Abad, A.; García-Labiano, F.; De Diego, L. F.; Adánez, J., Use of chemically and physically mixed iron and nickel oxides as oxygen carriers for gas combustion in a CLC process. *Fuel Processing Technology* **2013**, 115, 152-163.
32. de Diego, L. F.; Ortiz, M.; Garcia-Labiano, F.; Adanez, J.; Abad, A.; Gayan, P., Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Journal of Power Sources* **2009**, 192, (1), 27-34.
33. HSC Chemistry 6.1®, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database and Simulation Module. *Outotec Research Oy, Pori, Finland*.



## Captions for the Figures

**Fig. 1.** Schematic diagram of a CLC system.

**Fig. 2.** Schematic diagram of the ICB-CSIC-g1 facility.

**Fig. 3.** Conversion vs. time curves using the hematite mineral. Oxidation: air. a)  $T = 950^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T = 830^{\circ}\text{C}$ .

**Fig. 4.** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the combustion efficiency using different fuels at  $880^{\circ}\text{C}$  with PSA-offgas,  $\text{CH}_4$  and syngas. With syngas:  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$  (filled dots);  $\text{CO}/\text{H}_2 = 3$  (empty dots).

**Fig. 5.** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the composition of outlet gases using different fuels ( $\text{CH}_4$ , PSA-offgas and syngas  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ) at  $880^{\circ}\text{C}$  with the hematite mineral: (●)  $\text{H}_2$ , (⊙)  $\text{CH}_4$  and (○)  $\text{CO}$ . Using syngas with  $\text{CO}/\text{H}_2 = 3$ : (■)  $\text{H}_2$ , (□)  $\text{CH}_4$ , (◻)  $\text{CO}$ .

**Fig. 6.** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the combustion efficiency at different FR temperatures using  $\text{CH}_4$  as fuel.

**Fig. 7. a)** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the combustion efficiency using  $\text{CH}_4$  as fuel. (■) Hematite mineral; (□) Hematite mineral + 5%NiO.  $T_{\text{RR}}=930^{\circ}\text{C}$ .

**b)** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the composition of outlet gases using  $\text{CH}_4$  as fuel. (▲)  $\text{CO}$ , mineral; (△)  $\text{CO}$ , mineral + 5% NiO; (●)  $\text{H}_2$ , mineral; (○)  $\text{H}_2$ , mineral + 5%NiO; (◆)  $\text{CH}_4$ , mineral; (◇)  $\text{CH}_4$ , mineral + 5%NiO.  $T_{\text{RR}}=930^{\circ}\text{C}$ .

**Fig. 8.1.** Product gas distribution in dry basis during reduction using the mixture hematite mineral+Ni-based OC. a)  $t_{\text{red}} = 330$  s; b)  $t_{\text{red}} = 600$  s; c)  $t_{\text{red}} = 1200$  s.  $\text{H}_2\text{O}$  concentration as measured in an FTIR analyzer.  $T=950^{\circ}\text{C}$ , Fuel = 25 vol.%  $\text{CH}_4$  and 10 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Fig. 8.2.** XRD diffractograms of samples extracted of the batch fluidized bed reactor corresponding to cycles a), b) y c).

**Fig. 9.** Thermodynamic equilibrium as a function of the  $\text{CH}_4$  amount fed to the system.  $T = 950^{\circ}\text{C}$ .  $P = 1$  bar.

**Fig. 10.** Attrition rate versus time measured in the CLC unit.

**Table 1.** Mineral composition determined by ICP.

Compound	Wt. %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0
CaO	4.7
K <sub>2</sub> O	1.1
MgO	3.0
Na <sub>2</sub> O	0.1
SiO <sub>2</sub>	8.2
TiO <sub>2</sub>	0.1

**Table 2.** Main characteristics of the oxygen carrier.

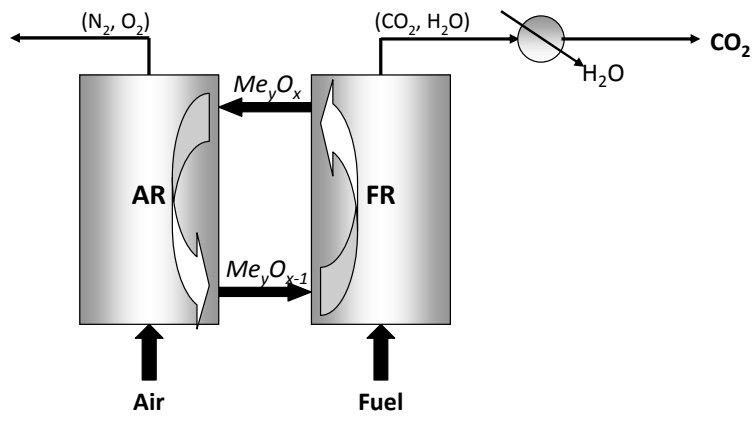
	Hematite mineral		Ni-based OC
	fresh	after used <sup>a</sup>	fresh
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup> (wt. %)	76.0	76.0	
NiO <sup>b</sup> (wt. %)			18.0
Oxygen transport capacity <sup>c</sup> (%)	2.54	2.54	3.90
Crushing strength (N)	4.6	3.0	4.1
Real density (g/cm <sup>3</sup> )	4.5	4.3	-
Porosity (%)	25.4	17.5	42.5
Specific surface area, BET (m <sup>2</sup> /g)	1.0	0.4	7.0
XRD			
Fresh	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaO, MgO		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Used CLC	Particles from AR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	
	Particles from FR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	

<sup>a</sup> 56 h CLC unit<sup>b</sup> Determined by TGA<sup>c</sup>  $R_{OC} = (m_{ox} - m_{red})/m_{ox}$

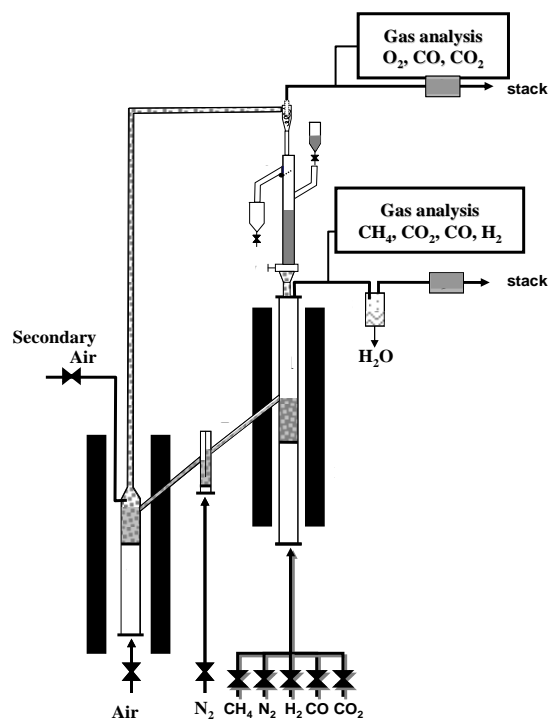
**Table 3. Operating conditions and main data for the experiments carried out in the ICB-CSIC-g1 facility using different fuels.**

Test	Fuel gas <sup>a</sup> (vol.%)	T <sub>FR</sub>	f <sub>s</sub> (kg/h)	φ	Power (W <sub>th</sub> )	m <sub>FR</sub> <sup>*</sup> (kg/MW <sub>th</sub> )
<b>CH<sub>4</sub></b>						
M-1	20.0	830	10.0	1.4	598	509
M-2	16.8	830	10.0	1.7	501	608
M-3	14.6	830	10.0	1.9	434	698
M-4	50.0	880	16.7	1.1	1493	204
M-5	25.0	880	16.7	2.1	747	408
M-6	17.0	880	16.7	3.1	508	600
M-7	30.0	930	10.9	1.0	896	340
M-8	20.0	930	10.9	1.5	597	510
M-9 (With Ni-based OC)	20.0	930	10.9	1.9	598	509
M-10 (With Ni-based OC)	30.0	930	10.9	1.2	900	338
<b>PSA-offgas</b>						
PSA-1	86.2	880	18.6	2.7	666	457
PSA-2	82.8	880	18.6	2.8	640	476
PSA-3	50.0	880	18.6	4.6	387	788
PSA-4	30.0	880	18.6	7.6	232	1313
<b>Syngas CO/H<sub>2</sub>=1</b>						
S-1	73.0	880	16.9	2.9	713	427
S-2	54.2	880	16.9	3.9	529	575
S-3	36.5	880	16.9	5.7	357	853
<b>Syngas CO/H<sub>2</sub>=3</b>						
S-4	69.0	880	11.7	2.1	700	435
S-5	44.2	880	11.7	3.3	449	679
S-6	29.5	880	11.7	4.9	299	1018

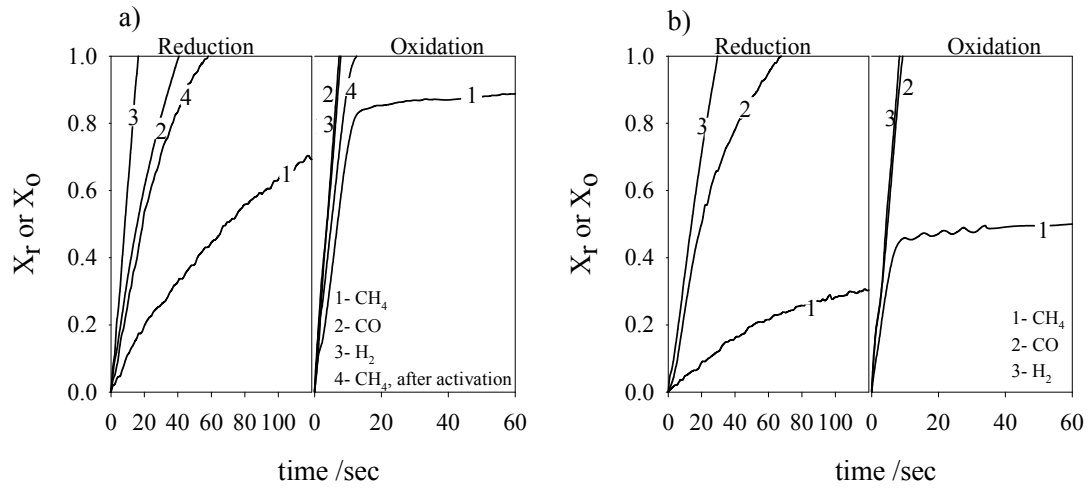
<sup>(a)</sup> N<sub>2</sub> to balance



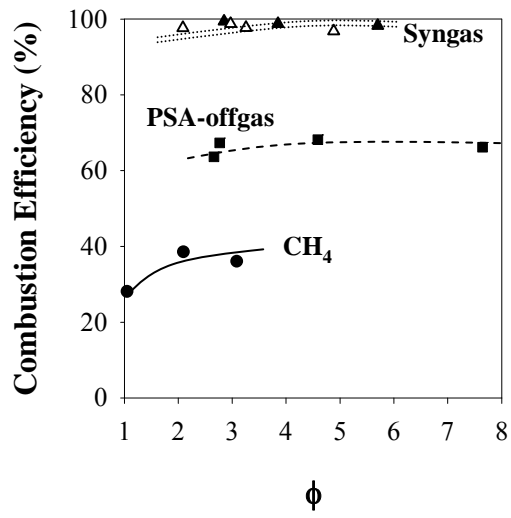
**Fig. 1.** Schematic diagram of a CLC system.



**Fig. 2.** Schematic diagram of the ICB-CSIC-g1 facility.

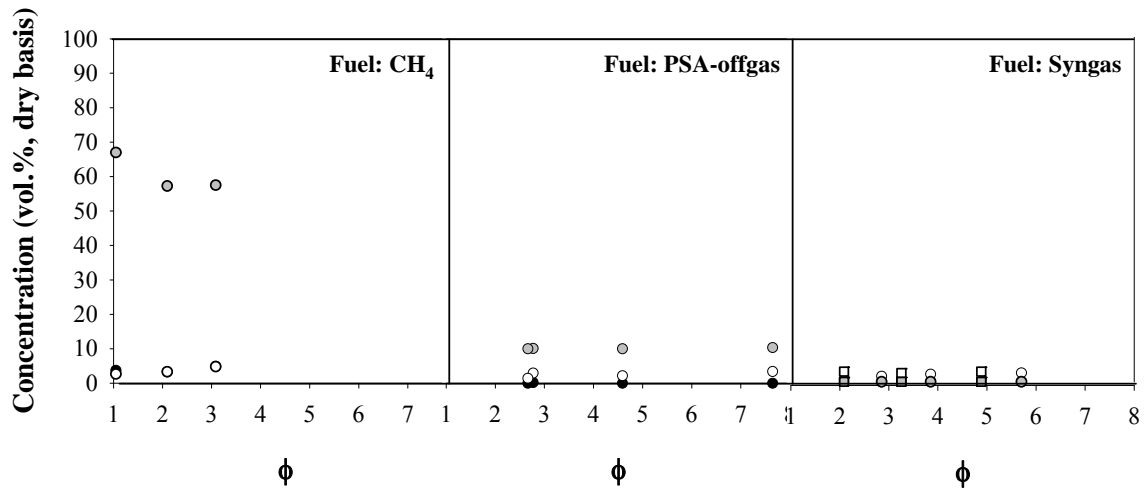


**Fig. 3.** Conversion vs. time curves using the hematite mineral. Oxidation: air. a)  $T = 950^\circ\text{C}$ ; b)  $T = 830^\circ\text{C}$ .

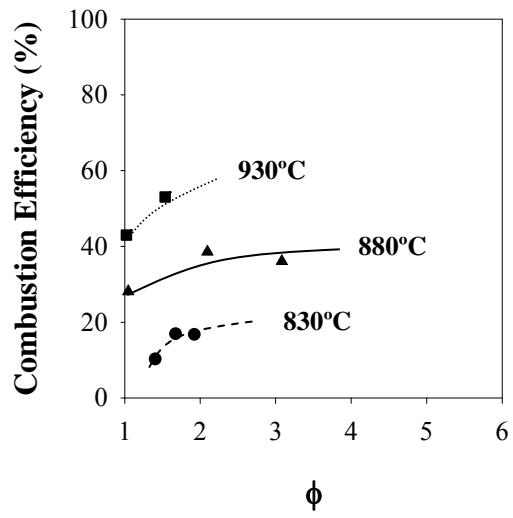


**Fig. 4.** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the combustion efficiency using different fuels at 880°C with PSA-offgas, CH<sub>4</sub> and syngas. With syngas: CO/H<sub>2</sub> = 1 (filled dots); CO/H<sub>2</sub> = 3 (empty dots).

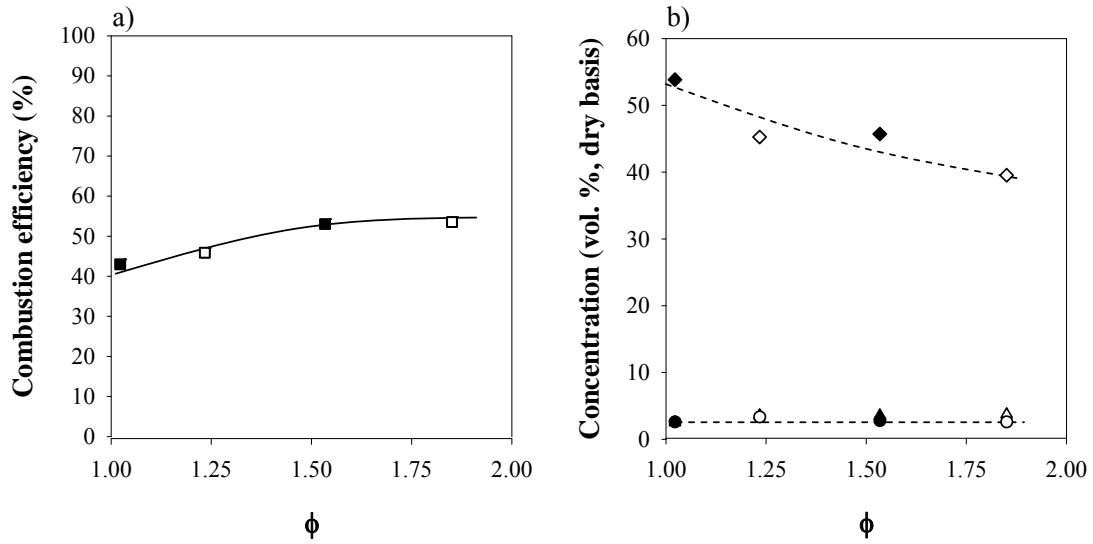




**Fig. 5.** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the composition of outlet gases using different fuels (CH<sub>4</sub>, PSA-offgas and syngas CO/H<sub>2</sub> = 1) at 880°C with the hematite mineral: (●) H<sub>2</sub>, (○) CH<sub>4</sub> and (○) CO. Using syngas with CO/H<sub>2</sub> = 3: (■) H<sub>2</sub>, (□) CH<sub>4</sub>, (□) CO.

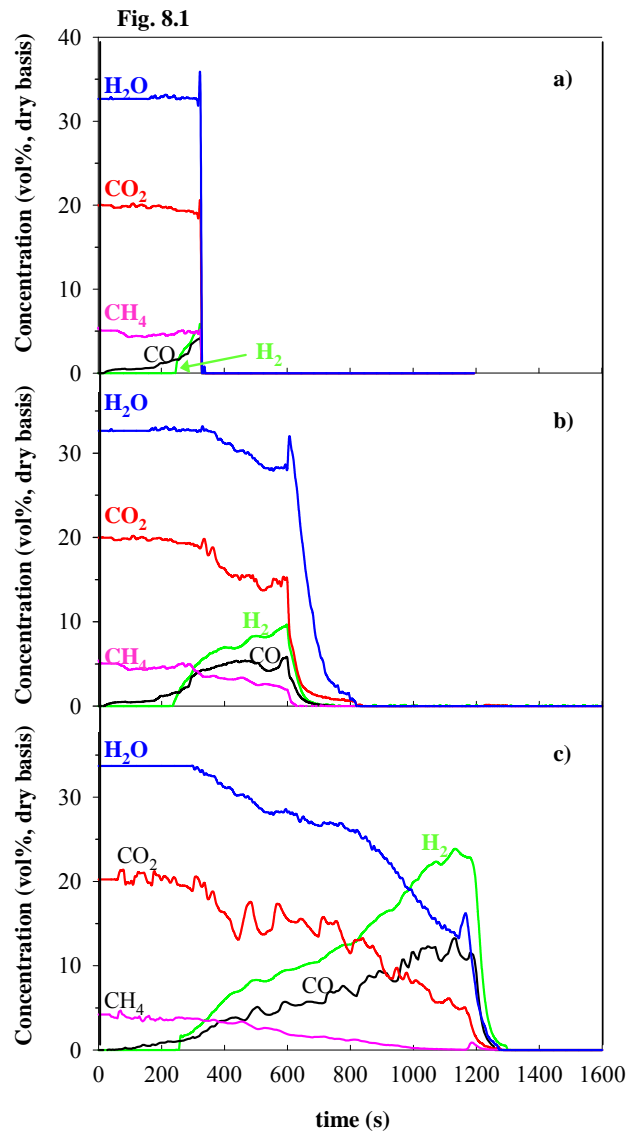


**Fig. 6.** Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the combustion efficiency at different FR temperatures using CH<sub>4</sub> as fuel.



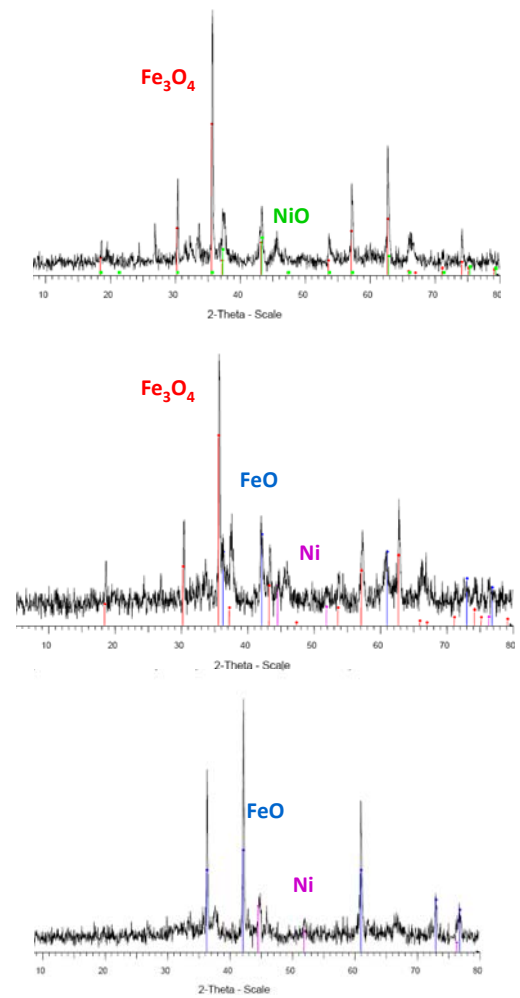
**Fig. 7.** a) Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the combustion efficiency using CH<sub>4</sub> as fuel. (■) Hematite mineral; (□) Hematite mineral + 5%NiO. T<sub>RR</sub>=930°C.

b) Effect of oxygen carrier to fuel ratio on the composition of outlet gases using CH<sub>4</sub> as fuel. (▲) CO, mineral; (△) CO, mineral + 5% NiO; (●) H<sub>2</sub>, mineral; (○) H<sub>2</sub>, mineral + 5%NiO; (◆) CH<sub>4</sub>, mineral; (◇) CH<sub>4</sub>, mineral + 5%NiO. T<sub>RR</sub>=930°C.

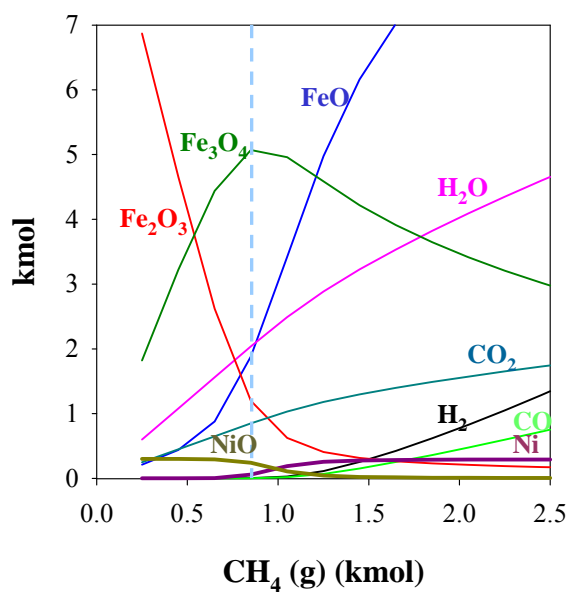


**Fig. 8.1.** Product gas distribution in dry basis during reduction using the mixture hematite mineral+Ni-based OC. a)  $t_{red} = 330$  s; b)  $t_{red} = 600$  s; c)  $t_{red} = 1200$  s. H<sub>2</sub>O concentration as measured in an FTIR analyzer. T= 950°C, Fuel = 25 vol.% CH<sub>4</sub> and 10 vol.% H<sub>2</sub>O.

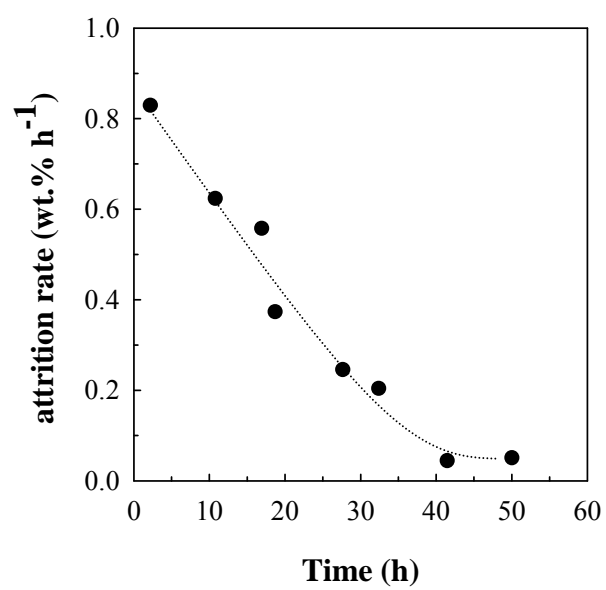
**Fig. 8.2**



**Fig. 8.2.** XRD diffractograms of samples extracted of the batch fluidized bed reactor corresponding to cycles a), b) y c).



**Fig. 9.** Thermodynamic equilibrium as a function of the  $\text{CH}_4$  amount fed to the system.  $T = 950^\circ\text{C}$ .  $P = 1$  bar.



**Fig. 10.** Attrition rate versus time measured in the CLC unit.

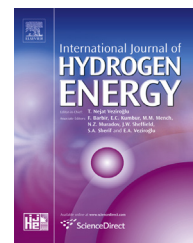


## **ARTÍCULO V**



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

# Optimization of H<sub>2</sub> production with CO<sub>2</sub> capture by steam reforming of methane integrated with a chemical-looping combustion system

Miguel A. Pans, Alberto Abad\*, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Pilar Gayán, Juan Adánez

Department of Energy and Environment, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 20 December 2012

Received in revised form

26 June 2013

Accepted 26 June 2013

Available online 26 July 2013

### Keywords:

Hydrogen production

Chemical-looping combustion

CO<sub>2</sub> capture

Oxygen carrier

Iron oxide

## ABSTRACT

Methane steam reforming (SR) integrated with a chemical-looping combustion (CLC) system is a new process for producing hydrogen from natural gas, allowing carbon dioxide capture with a low energy penalty. In this study, mass and enthalpy balances of an SR-CLC system were carried out to determine the autothermal operating conditions for optimal H<sub>2</sub> production. The evaluation was conducted using iron-based oxygen carriers. Two configurations were analysed, firstly with the reformer tubes inside the fuel reactor and, secondly, with the reformer tubes inside the air reactor. This paper analyses the effect of two parameters affecting the SR process, namely the conversion of methane in the reformer ( $X_{CH_4}$ ) and the efficiency of the hydrogen separation of a pressure swing adsorption (PSA) unit ( $\eta_{PSA}$ ), as well as two parameters affecting the CLC system, namely the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the oxygen carrier and its conversion variation ( $\Delta X_{OC}$ ), on the H<sub>2</sub> yields. Moreover, it also analyses the reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or to FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The results shown that a H<sub>2</sub> yield value of 2.45 mol H<sub>2</sub> per mol of CH<sub>4</sub> can be obtained with the reformer tubes located inside the air reactor and with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> being reduced to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. This corresponds to a CH<sub>4</sub> to H<sub>2</sub> conversion of 74.2%, which is similar to state-of-the-art H<sub>2</sub> production technologies, but with inherent CO<sub>2</sub> capture in the SR-CLC process.

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Carbon dioxide emissions are the main cause of the increase in the greenhouse effect, leading to global warming. One of the options available to combat this problem is that of CO<sub>2</sub> capture and storage, a medium-term solution to stabilise atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations [1]. These technologies are currently being developed to be implemented in the industrial and energy generation sectors. However, CO<sub>2</sub> capture technology applied

to transport sector is less straightforward, with the use of hydrogen as a fuel being an option to reduce CO<sub>2</sub> emissions. However, H<sub>2</sub> is an energy carrier that must be produced from a primary energy source and is often obtained by steam reforming (SR) methane (CH<sub>4</sub>) [2]. In this process, the reforming reactions take place in reformer tubes packed with a nickel catalyst. Fuel combustion is needed outside the reformer tubes to supply the energy required for the endothermic SR. In a low carbon emission scenario, the CO<sub>2</sub> generated in this process

\* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.

E-mail addresses: [abad@icb.csic.es](mailto:abad@icb.csic.es), [abad@carbon.icb.csic.es](mailto:abad@carbon.icb.csic.es) (A. Abad).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.114>

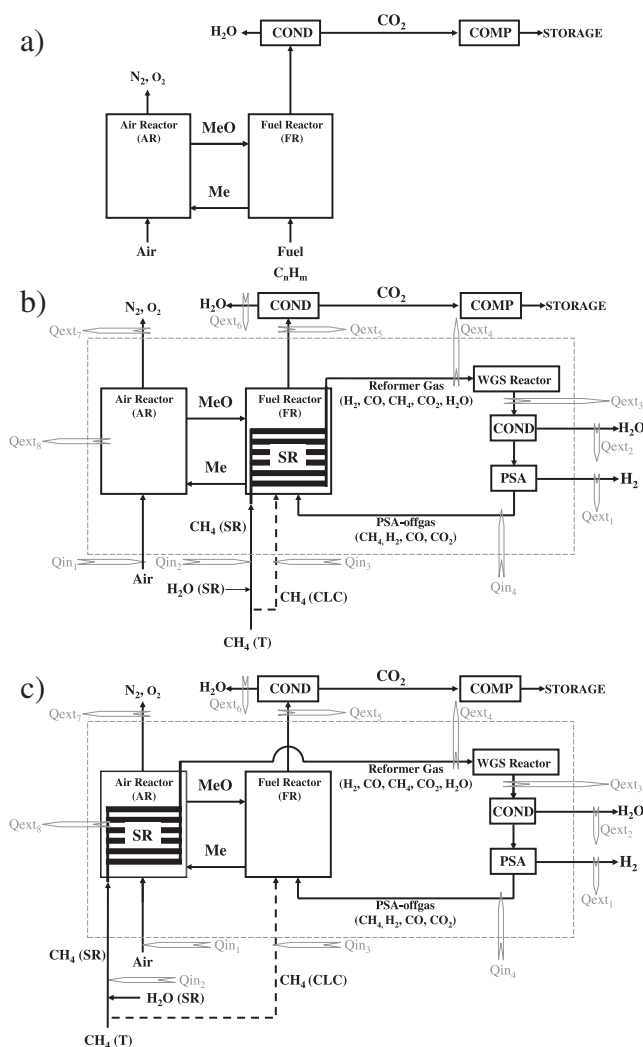
should be captured in order to use  $H_2$  as a fuel in vehicles as a carbon-free energy vector.

One possible alternative to conventional SR is autothermal reforming (ATR) whereby the exothermic partial oxidation of  $CH_4$  is used as a heat source for the reforming reactions [2]. In this process,  $CH_4$ ,  $H_2O$  and  $O_2$  (or air) are fed into an adiabatic reactor where both partial oxidation and  $CH_4$  reforming take place. The main drawback of this process is the need for an air separation unit (ASU) to produce the oxygen needed for partial oxidation, which involves high energy consumption and costs. Otherwise, a  $CO_2$  capture step would be needed if air was used instead of  $O_2$ .

Different chemical-looping technologies for  $H_2$  production integrated with  $CO_2$  capture have been proposed [3,4]. In general, chemical-looping technologies are viewed as highly promising fuel conversion technologies for  $CO_2$  capture [5], providing a  $CO_2$  stream ready for sequestration without the need for costly gas separation techniques. Chemical-looping involves fuel conversion by means of a solid oxygen carrier which transfers oxygen from the air to the fuel. Chemical-looping systems are generally composed of two interconnected fluidised bed reactors, one air reactor and one fuel reactor, with the oxygen carrier material circulating between them; see Fig. 1(a). In the fuel reactor, the fuel is partially or fully oxidised by the oxygen carrier. It is referred to as chemical-looping combustion (CLC) if the fuel is fully combusted. In chemical-looping reforming (CLR), however,  $H_2$  is produced by means of a partial oxidation of the fuel. The spent oxygen carrier is then transferred to the air reactor where it is oxidised with air. The regenerated material is then ready to start a new cycle. Thus, direct contact between the fuel and air is avoided. The flue gas leaving the air reactor contains  $N_2$  and unreacted  $O_2$ . Thus, exiting gas from the fuel reactor does not contain  $N_2$  from the air. In CLC, a pure  $CO_2$  stream is produced after steam condensation. In CLR, a  $H_2$  separation step is required to obtain a very pure stream of  $H_2$ . Moreover, the net chemical reaction and energy release is the same as conventional combustion or when the fuel is partially oxidised.

In autothermal chemical-looping reforming (CLRa) technology, the autothermal reforming of  $CH_4$  is carried out in a chemical-looping system [3]. From several options analysed by Rydén and Lyngfelt, a maximum hydrogen yield of 2.68 mol  $H_2$  per mol of  $CH_4$  was obtained with a CLR system operating at atmospheric pressure [3]. Through optimising the system, a  $H_2$  yield of 2.75 mol  $H_2$  per mol of  $CH_4$  was reached [6].

Another option for  $H_2$  production using chemical-looping technologies is the SR-CLC process, which integrates a chemical-looping combustion process into the conventional SR process. The SR-CLC process was proposed by Rydén and Lyngfelt [4] and it uses the benefits of CLC in terms of  $CO_2$  capture in an inexpensive way. In this process, steam and hydrocarbons are converted into syngas using reformer tubes packed with a catalyst, just as in a conventional tubular steam reforming unit. The main difference with respect to conventional steam reforming is that the heat required for endothermic reforming reactions is provided by the solids circulating in the CLC system. The reformer tubes may be located either in the fuel reactor; see Fig. 1(b), or in the air reactor; see Fig. 1(c). Both reactors are fluidised beds, providing highly favourable conditions for heat transference.



**Fig. 1 – Diagram of: (a) CLC system; (b) SR-CLC system with the reformer tubes inside the fuel reactor with the energy inputs and outputs; (c) SR-CLC system with the reformer tubes inside the air reactor with the energy inputs and outputs.**

For  $H_2$  production, water gas shift (WGS) and pressure swing adsorption (PSA) units are integrated into the SR-CLC unit. In the WGS reactor,  $H_2$  production is maximised by the conversion of  $CO$  by the WGS reaction. Next,  $H_2$  is separated from the other components in a PSA unit. The PSA tail gas is used as a fuel gas in the fuel reactor of the CLC system. To increase the heating value of the PSA tail gas, a portion of the  $CH_4$  fed to the reformer tubes can be diverted to the fuel reactor. Thus, the CLC system is used both to provide heat for reforming and to capture  $CO_2$ .

Rydén and Lyngfelt [4] proposed a preliminary reactor design in order to demonstrate the feasibility of the SR-CLC process. They concluded that reactor dimensions seem to be reasonable, and that the SR-CLC process has potential to achieve better selectivity towards  $H_2$  than conventional SR plants owing to low reactor temperatures and favourable heat transfer conditions. The  $H_2$  yield in the SR-CLC process depends on the integration of SR with a CLC system.  $CH_4$

conversion in SR and H<sub>2</sub> separation efficiency in the PSA unit affect the enthalpy balance in the CLC system because PSA tail gas is the fuel used in the CLC system.

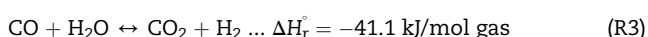
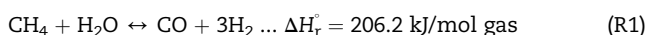
Choosing a suitable oxygen carrier is key for the development of SR-CLC technology. An oxygen carrier usually consists of a metal oxide supported on an inert material [7]. Because of their low cost and environmental compatibility, iron-based oxygen carriers are considered an attractive option for SR-CLC application [8,9]. Continuous operation in a CLC system was performed using simulated PSA tail gas as fuel with an iron enriched waste from aluminium manufacture [8] or an impregnated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material [9] as an oxygen carrier. Both materials performed well and are promising materials for use as an oxygen carrier in SR-CLC.

The aim of this study is to determine the optimum operating conditions for the SR-CLC system in order to maximise H<sub>2</sub> production. For this purpose, mass and enthalpy balances in an SR-CLC system are analysed. The study was carried out varying two main operating parameters: the conversion of CH<sub>4</sub> in the reforming process ( $X_{CH_4}$ ) and the PSA separation unit efficiency ( $\eta_{PSA}$ ). The  $X_{CH_4}$ – $\eta_{PSA}$  pairs of values that allow operation in autothermal conditions are determined. The effect of different design and operating conditions in the CLC system – such as the SR-CLC arrangement (i.e. SR tubes inside the fuel reactor or the air reactor), the solids circulation flow rate or the characteristics of the iron-based oxygen carrier – on the H<sub>2</sub> production per mol of CH<sub>4</sub> was evaluated for autothermal operating conditions. Through analysing the results, the operating conditions to maximise H<sub>2</sub> production are determined.

## 2. Procedure

To determine the autothermal operating conditions to maximise H<sub>2</sub> production in an SR-CLC system, mass and enthalpy balances were carried out. This study was carried out using iron-based oxygen carriers.

The mass balance formulation was made for the global process, integrating the SR-CLC system with a water gas shift reactor, and a pressure swing adsorption (PSA) unit downstream to produce a highly concentrated H<sub>2</sub> stream, as shown in Fig. 1(b) and (c). The mass balance was calculated varying the conversion of CH<sub>4</sub> in the reforming process ( $X_{CH_4}$ ) and the PSA separation unit efficiency ( $\eta_{PSA}$ ). Regarding the mass balance, the following reactions may occur in the reformer:



The CH<sub>4</sub> conversion in the reformer,  $X_{CH_4}$ , is calculated as:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4, \text{in SR}} - F_{CH_4, \text{out SR}}}{F_{CH_4, \text{in SR}}} \quad (1)$$

Then, the gas is introduced in the WGS reactor, where H<sub>2</sub> is increased by decreasing the CO amount. The gas composition exiting the WGS reactor is considered to have a thermodynamic equilibrium, and it depends on the CH<sub>4</sub> conversion in the SR process and the WGS temperature. Thus, for a given  $X_{CH_4}$ – $\eta_{PSA}$  pair, the flow of every compound (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>) exiting the WGS reactor is calculated using the following equations:

$$F_{CH_4, \text{out WGS}} = F_{CH_4, \text{in SR}}(1 - X_{CH_4}) \quad (2)$$

$$F_{CO_2, \text{out WGS}} + F_{CO, \text{out WGS}} = F_{CH_4, \text{in SR}} \cdot X_{CH_4} \quad (3)$$

$$F_{H_2, \text{out WGS}} + F_{H_2O, \text{out WGS}} = F_{H_2O, \text{in SR}} + 2F_{CH_4, \text{in SR}}(X_{CH_4}) \quad (4)$$

$$2F_{CO_2, \text{out WGS}} + F_{CO, \text{out WGS}} + F_{H_2O, \text{out WGS}} = F_{H_2O, \text{in SR}} \quad (5)$$

$$\frac{F_{CO_2, \text{out WGS}} \cdot F_{H_2, \text{out WGS}}}{F_{CO, \text{out WGS}} \cdot F_{H_2O, \text{out WGS}}} = K_{WGS}; \quad \ln K_{WGS} = -3.147 + \frac{2815.6}{T} + \frac{670976}{T^2} \quad (6)$$

Then the gas is dried and introduced into the PSA unit. The H<sub>2</sub> separation efficiency in the PSA is obtained as:

$$\eta_{PSA} = \frac{F_{H_2, \text{in PSA}} - F_{H_2, \text{tail PSA}}}{F_{H_2, \text{in PSA}}} \quad (7)$$

The flow of H<sub>2</sub> obtained from the SR-CLC system in the highly concentrated stream is calculated as:

$$F_{H_2, \text{SR-CLC}} = \eta_{PSA} \cdot F_{H_2, \text{in PSA}} \quad (8)$$

The flow of CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> in the tail gas is the same as that exiting the WGS. The flow of H<sub>2</sub> in the tail gas depends on the  $\eta_{PSA}$ , given by Eq. (7). In some cases, a fraction of the CH<sub>4</sub> must be diverted and fed directly into the fuel reactor; see Fig. 1(b) and (c). Thus, the total flow of CH<sub>4</sub> is shared in:

$$F_{CH_4, T} = F_{CH_4, \text{in SR}} + F_{CH_4, \text{div CLC}} \quad (9)$$

The flow of CH<sub>4</sub> entering the CLC system is:

$$F_{CH_4, \text{in CLC}} = F_{CH_4, \text{tail PSA}} + F_{CH_4, \text{div CLC}} \quad (10)$$

The mass balance in the fuel reactor of the CLC system is:

$$\frac{1}{M_O} \cdot \dot{m}_{OC} \cdot R_{OC} \cdot \Delta X_{OC} = (4F_{CH_4} + F_{H_2} + F_{CO})_{\text{tail PSA}} + (4F_{CH_4})_{\text{div CLC}} \quad (11)$$

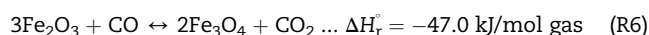
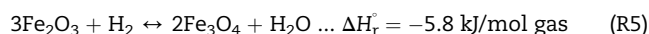
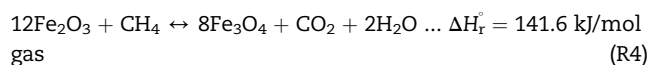
With  $R_{OC}$  being the oxygen transport capacity of the oxygen carrier, obtained as:

$$R_{OC} = \frac{(m_{ox} - m_{red})}{m_{ox}} \quad (12)$$

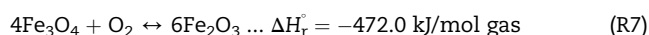
Iron compounds need special attention owing to their different oxidation states (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–FeO–Fe). Reduction to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> allows the fuel to be fully converted into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O [7] and avoids the agglomeration problems associated with the phase change from magnetite to wustite [10]. When alumina is present in the particles, the mixed oxide FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be formed as a reduced compound whereas complete combustion can be reached using thermodynamic calculations [7,11]. Later, experimental evidence of complete

combustion and  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  formation was found both in a batch reactor and a continuously operated CLC unit [9]. Thus, the oxygen transport capacity corresponds to the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  pair, which is increased with respect to the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system.

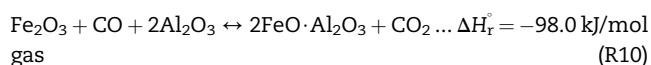
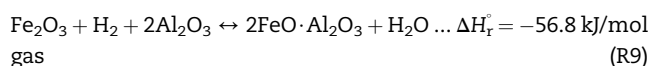
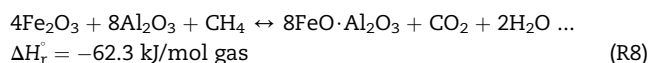
When the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is reduced to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , the main reactions happening in the fuel reactor are:



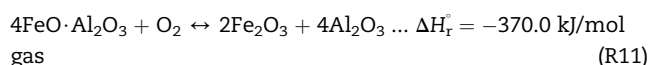
The main reaction happening in the air reactor is:



When the reduction of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  proceeds to the form  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , the main reactions occurring with different contributions in the fuel reactor are:



And the main reaction occurring in the air reactor is:



Assuming complete conversion to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , the flows of gases exiting the fuel reactor are:

$$F_{\text{CO}_2, \text{out FR}} = (F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}} + F_{\text{CO}_2})_{\text{tail PSA}} + (F_{\text{CH}_4})_{\text{div CLC}} \quad (\text{13})$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}, \text{out FR}} = (2F_{\text{CH}_4} + F_{\text{H}_2})_{\text{tail PSA}} + (2F_{\text{CH}_4})_{\text{div CLC}} \quad (\text{14})$$

Assuming the complete oxidation of the oxygen carrier in air reactor, the solids flow into the fuel reactor is:

$$F_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \dot{m}_{\text{OC}} \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad (\text{15})$$

$$F_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \dot{m}_{\text{OC}} \cdot (1 - x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) \cdot \frac{1}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (\text{16})$$

The flow of solids into the air reactor is:

Reduction to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

$$F_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{in AR}} = F_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{in FR}} \cdot (1 - \Delta X_{\text{OC}}) \quad (\text{17})$$

$$F_{\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{in AR}} = \frac{2}{3} F_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{in FR}} \cdot \Delta X_{\text{OC}} \quad (\text{18})$$

$$F_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{in AR}} = F_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{in FR}} \quad (\text{19})$$

Reduction to  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$$F_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{in AR}} = F_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{in FR}} \cdot (1 - \Delta X_{\text{OC}}) \quad (\text{20})$$

$$F_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{in AR}} = 2F_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{in FR}} \cdot \Delta X_{\text{OC}} \quad (\text{21})$$

$$F_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{in AR}} = F_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{in FR}} - F_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{in AR}} \quad (\text{22})$$

The flow of air to the air reactor is defined assuming an air excess ratio of  $\lambda = 1.2$ , with  $\lambda$  being:

$$\lambda = \frac{2F_{\text{O}_2, \text{in AR}}}{(4F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}} + F_{\text{H}_2})_{\text{tail PSA}} + (4F_{\text{CH}_4})_{\text{div CLC}}} \quad (\text{23})$$

The corresponding flow of  $\text{N}_2$  in air is:

$$F_{\text{N}_2, \text{in AR}} = \frac{0.79}{0.21} F_{\text{O}_2, \text{in AR}} \quad (\text{24})$$

At the air reactor exit, the gaseous flows are calculated assuming the complete combustion of gases to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$F_{\text{N}_2, \text{out AR}} = F_{\text{N}_2, \text{in AR}} \quad (\text{25})$$

$$F_{\text{O}_2, \text{out AR}} = F_{\text{O}_2, \text{in AR}} \frac{\lambda - 1}{\lambda} \quad (\text{26})$$

The enthalpy balance over fuel and air reactors is calculated taking into account the enthalpy of the incoming and exiting solid and gaseous compounds to every reactor in the system, i.e. the fuel reactor, the air reactor, the steam reformer and the WGS reactor. The enthalpy balance for every reactor can be expressed as:

$$H_{\text{reac}} = H_{\text{prod}} - \Delta H_i \quad (\text{27})$$

The enthalpy of reactants and products is calculated as:

$$H_{\text{reac}} = \sum F_{\text{reac}, i} h_{\text{reac}, i} \quad (\text{28})$$

$$H_{\text{prod}} = \sum F_{\text{prod}, i} h_{\text{prod}, i} \quad (\text{29})$$

where the enthalpy of component  $i$  is calculated from:

$$h_i = h_i^0 + \int_{T_0}^T C_{p,i}(T) dT \quad (\text{30})$$

The enthalpy difference between products and reactants ( $\Delta H_i$ ) in every reactor is calculated depending on the location of the reformer tubes. In a previous study, it was determined that in a CLC system some heat flux should be extracted from the air or fuel reactor to maintain the enthalpy balance in the system [12]. In the case of the SR-CLC system, some enthalpy is transferred to the reformer. However, only in specific cases the required enthalpy extracted from the system would be equal to the required enthalpy in the reformer. So, it was assumed that some enthalpy should be extracted or supplied

to the CLC system through  $Q_{extg}$  in the air reactor. With this in mind, the enthalpy balance in the reactors is:

SR in the fuel reactor

$$\Delta H_{AR} = +Q_{extg} \quad (31)$$

$$\Delta H_{FR} = -\Delta H_{SR} \quad (32)$$

SR in the air reactor

$$\Delta H_{AR} = +Q_{extg} - \Delta H_{SR} \quad (33)$$

$$\Delta H_{FR} = 0 \quad (34)$$

The temperature in the reactor where SR is located is set at 900 °C. The temperature of the other reactor is calculated from the enthalpy balance. Once the temperature of the air reactor is determined,  $Q_{extg}$  is calculated from the enthalpy balance. All thermochemical data are adopted from Barin [13]. All gases ( $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) and solids present in the reactors ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Al_2O_3$  and  $FeO \cdot Al_2O_3$ ) are considered to be reactants and products. When  $Q_{extg}$  is equal to 0, the system is autothermal.  $Q_{extg} < 0$  means that there is excess of energy in the CLC system. However, when  $Q_{extg} > 0$  the heat generated in the air reactor is not enough to fulfil the heat balance and an external heat supply is needed. Note that the air reactor is usually the hottest part of the SR-CLC system, and heat cannot be transferred to the air reactor from any stream in the SR-CLC system.

Once the autothermal operating conditions for the SR-CLC system are determined, an enthalpy balance for the overall system is created by integrating pre-heaters and a water gas shift reactor into the SR-CLC system; see Fig. 1(b) and (c). This enthalpy balance takes into account the energy that can be extracted from the gas outlet streams at high temperature to preheat the gas inlet streams to the reactors and to evaporate and heat the water fed to the water gas shift reactor. The heat flux extracted or supplied to every stream is calculated as:

$$Q_i = \sum [F_i C_{p,i} (T_{out} - T_{in})] \quad (35)$$

The excess of enthalpy recovered from the SR-CLC process can be obtained as the sum of all inputs and outputs of enthalpy to the system less the enthalpy obtained from condensing steam, an enthalpy assumed to be unusable in the system:

$$Q_{rec} = \sum Q_{exti} + \sum Q_{ini} - (Q_{ext2} + Q_{ext6}) \quad (36)$$

The mass and enthalpy balances are calculated considering the following assumptions:

- 1 MW energy in  $CH_4$  is taken as a reference, considering both the  $CH_4$  introduced into the SR and the  $CH_4$  diverted from the main stream, i.e.  $CH_4(T) = CH_4(SR) + CH_4(CLC)$  in Fig. 1(b) and (c).
- Gases are fed to the SR-CLC system at 400 °C. It is assumed that these gases are heated with the energy extracted from the gas outlet streams of both reactors.
- The temperature inside the reformer tubes is kept constant at 800 °C.
- The temperature outside the reformer tubes is kept constant at 900 °C.

- The initial and final temperatures of all gases and  $H_2O$  (l) is 25 °C.
- There are no heat losses in the system.
- There is full conversion of the fuel in the fuel reactor to  $CO_2$  and  $H_2O$ .
- The temperature of the water gas shift reactor is kept constant at 237 °C.
- The ratio of  $H_2O$  flow to  $CH_4$  flow to the SR is 4.
- There is complete oxidation of the oxygen carrier in the air reactor.
- The air excess ratio  $\lambda$  is 1.2.
- The CLC operates at atmospheric pressure.

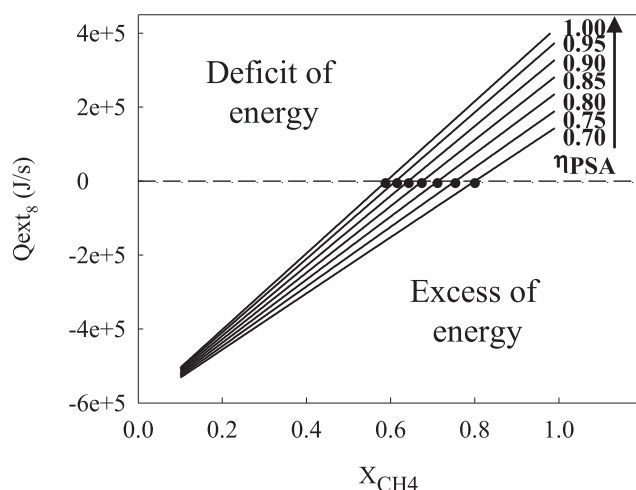
Firstly, an analysis is done about the effect of methane conversion and PSA separation efficiency on the enthalpy balance of the SR-CLC system. The reforming pressure is not defined at this point because methane conversion at thermodynamic equilibrium is dependent on total pressure. This involves the assumption that in many cases there is a low pressure inside the reformer tubes, which is not realistic for the global process. The reforming temperature can lie within the range of 700–950 °C, depending on the application [2]. A relatively low temperature (800 °C) was chosen here in order to increase the  $H_2$  yield since it is well known that in chemical-looping processes  $H_2$  production is higher with lower reactor temperatures [6].

### 3. Results and discussion

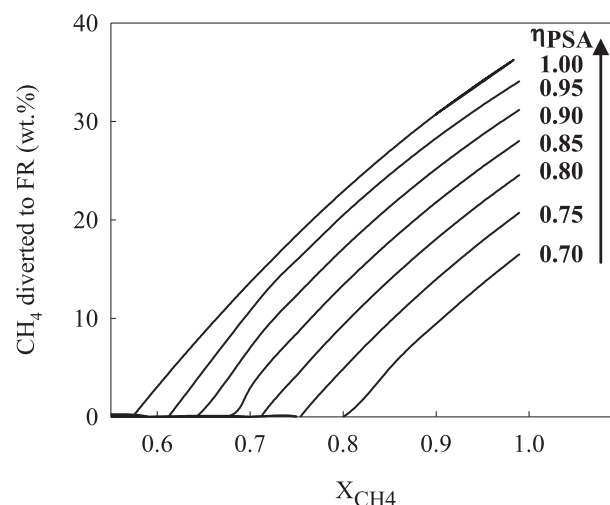
#### 3.1. Analysis of the global SR-CLC process: the effect of $X_{CH_4} - \eta_{PSA}$ values

The SR-CLC process was analysed by changing two main variables in the system: the  $CH_4$  conversion in the reforming process ( $X_{CH_4}$ ) and the PSA unit efficiency ( $\eta_{PSA}$ ). For this purpose, a sweep of  $CH_4$  conversions in SR from 10% to 100% was firstly carried out. The assumptions mentioned above were taken into account. Furthermore, to avoid the influence of parameters affecting the CLC system,  $\Delta X_{OC}$  was set at 0.5 and the  $Fe_2O_3$  content in the oxygen carrier was 20 wt.%. A preliminary analysis is presented assuming a reduction of  $Fe_2O_3$  to  $Fe_3O_4$  with the reformer tubes placed inside the fuel reactor. Fig. 2 shows the effect of several pairs of values ( $X_{CH_4} - \eta_{PSA}$ ) on the overall SR-CLC enthalpy balance ( $Q_{extg}$ ). This figure shows the pairs of  $X_{CH_4} - \eta_{PSA}$  values which allow the air reactor to work under autothermal conditions, with an excess of energy ( $Q_{extg} < 0$ ) or with an energy deficit ( $Q_{extg} > 0$ ). As the  $X_{CH_4}$  and/or  $\eta_{PSA}$  value increases, the system moves towards the area with energy deficit as a result of the decrease in the calorific value of the PSA-offgas. Fig. 3 shows the  $X_{CH_4} - \eta_{PSA}$  pairs of values which define the autothermal operating zone. Energy excess conditions are located in the region below the autothermal conditions. In these cases, a heat flux should be extracted from the air reactor ( $Q_{extg} < 0$ ). The energy deficit conditions zone is located above these values, and it defines the pairs which would require an external power supply ( $Q_{extg} > 0$ ). Under energy deficit conditions, it is impossible to achieve the temperature required outside the reformer tubes (900 °C), one of the initial requirements. This is because some heat has to be supplied to the air reactor. This condition





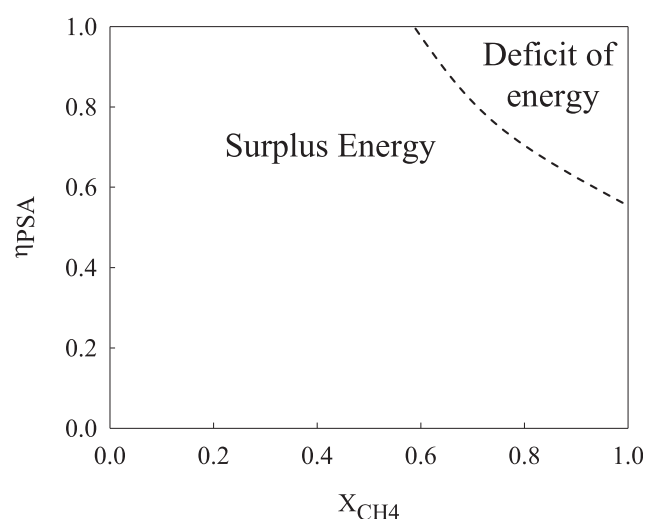
**Fig. 2 – Effect of  $X_{CH_4}$  on the required enthalpy flux extracted from or supplied to the air reactor of an SR-CLC, i.e.  $Q_{ext8}$ , at different values of  $\eta_{PSA}$ . –●– autothermal conditions.  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system.  $\Delta X_{OC} = 0.5$ .  $Fe_2O_3 = 20$  wt %. SR tubes inside the fuel reactor.**



**Fig. 4 – Effect of  $X_{CH_4}$  on the necessary percentage of diverted  $CH_4$  flow to the fuel reactor to operate in autothermal conditions at different values of  $\eta_{PSA}$ .  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system.  $\Delta X_{OC} = 0.5$ .  $Fe_2O_3 = 20$  wt.%. SR tubes inside the fuel reactor.**

should be avoided in an SR-CLC system to prevent the use of an external energy source. Thus, a percentage of the initial quantity of  $CH_4$  fed could be diverted directly to the fuel reactor in order to increase the calorific value of the PSA tail gas, thus avoiding the need for an external energy source. The amount of  $CH_4$  needed to be diverted to maintain the system within autothermal conditions increases with  $X_{CH_4}$  or  $\eta_{PSA}$ ; see Fig. 4.

To calculate the  $H_2$  flow obtained in the concentrated stream from the PSA,  $F_{H_2, SR-CLC}$ , a mass balance to the SR-CLC global process was done. Fig. 5 presents the effect of  $X_{CH_4}$  and

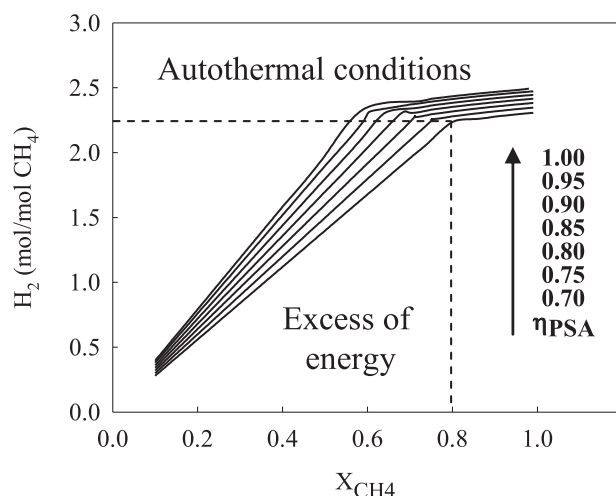


**Fig. 3 – Regions defined by  $X_{CH_4}$ – $\eta_{PSA}$  pairs where the air reactor of an SR-CLC system operates with excess of energy ( $Q_{ext8} < 0$ ) or deficit of energy ( $Q_{ext8} > 0$ ). Autothermal conditions ( $Q_{ext8} = 0$ ): –●–.  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system.  $\Delta X_{OC} = 0.5$ .  $Fe_2O_3 = 20$  wt%. SR tubes inside the fuel reactor.**

$\eta_{PSA}$  over the  $H_2$  production per mol of total methane fed, i.e. the sum of the methane flow to SR and CLC. Two regions can be identified in this figure. When there is an excess of energy, i.e., low values of  $X_{CH_4}$  or  $\eta_{PSA}$ , there is a significant increase in  $H_2$  production when  $X_{CH_4}$  increases. However, at autothermal conditions, i.e. when diverting a certain amount of  $CH_4$  directly to the fuel reactor, the curves incline slightly upwards. Diverting a part of the initial methane fed in involves decreasing the amount of methane fed into the tubes. Thus, the water flow required by the reformer is lower since the  $H_2O/CH_4$  ratio to the reformer is maintained constant at 4. As a result, less energy losses from  $Q_{ext2}$  during steam condensation are predicted and more hydrogen will be produced.

Fig. 6 shows the effect of the  $X_{CH_4}$  on the oxygen carrier circulation flow rate,  $\dot{m}_{OC}$ , at different  $\eta_{PSA}$  values. The increase in the  $X_{CH_4}$  and/or  $\eta_{PSA}$  values involves a decrease in the oxygen carrier circulation rate due to the lower amount of  $CH_4$  and/or  $H_2$  fed into the fuel reactor, and therefore a lower amount of oxygen needed to burn the fuel gases fed into the fuel reactor. The relationship between the oxygen carrier circulation rate and  $X_{CH_4}$  and  $\eta_{PSA}$  follows a reverse trend to the  $H_2$  production shown in Fig. 5, since a higher  $H_2$  yield means that a lower flow of oxygen is demanded by the gases fed into the fuel reactor. Similar to the effect of  $X_{CH_4}$  and  $\eta_{PSA}$  on the  $H_2$  production shown in Fig. 5, two different slopes are observed in the curves obtained in Fig. 6, corresponding to the excess energy conditions (slope with high inclination) and the autothermal conditions, diverting the necessary amount of methane to the fuel reactor (slope with low inclination).

The oxygen carrier circulation rate affects the enthalpy balance between the air reactor and the fuel reactor, meaning that a lower circulation rate requires a higher temperature in the air reactor [14]. Fig. 7(a) shows the effect of  $X_{CH_4}$  on the temperature difference between the air and fuel reactors at different values of  $\eta_{PSA}$  when the reformer tubes are placed inside the fuel reactor. The global process occurring in the fuel



**Fig. 5 – Effect of  $X_{CH_4}$  on the  $H_2$  production per mol of total  $CH_4$  fed to the SR-CLC system at different values of  $\eta_{PSA}$ .  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system.  $\Delta X_{OC} = 0.5$ .  $Fe_2O_3 = 20$  wt%. SR tubes inside the fuel reactor.**

reactor is endothermic, i.e.  $Fe_2O_3$  is reduced to  $Fe_3O_4$  and SR inside the tubes; thus, the air reactor temperature is higher than fuel reactor temperature. Again two different slopes are obtained. The zone with the higher slope corresponds to the energy excess area. The zone with no slope corresponds to the autothermal conditions area. In the energy excess area, it can be seen that as  $X_{CH_4}$  and/or  $\eta_{PSA}$  increases, the temperature difference between both reactors also increases. As can be seen in Fig. 6, when  $X_{CH_4}$  and/or  $\eta_{PSA}$  increases, a lower amount of oxygen needs to be carried to the fuel reactor through the solids and therefore a lower solids circulation rate would be required. If the solids circulation rate decreases, in order to fulfil the enthalpy balance and to reach the temperature required outside the reformer tubes ( $900^\circ C$ ) the solids must leave the air reactor at a higher temperature and therefore a higher temperature difference between both reactors must be achieved. At autothermal conditions, the solids circulation flow is less affected by  $X_{CH_4}$  and  $\eta_{PSA}$ . Therefore, the temperature difference barely changes with  $X_{CH_4}$  and  $\eta_{PSA}$ .

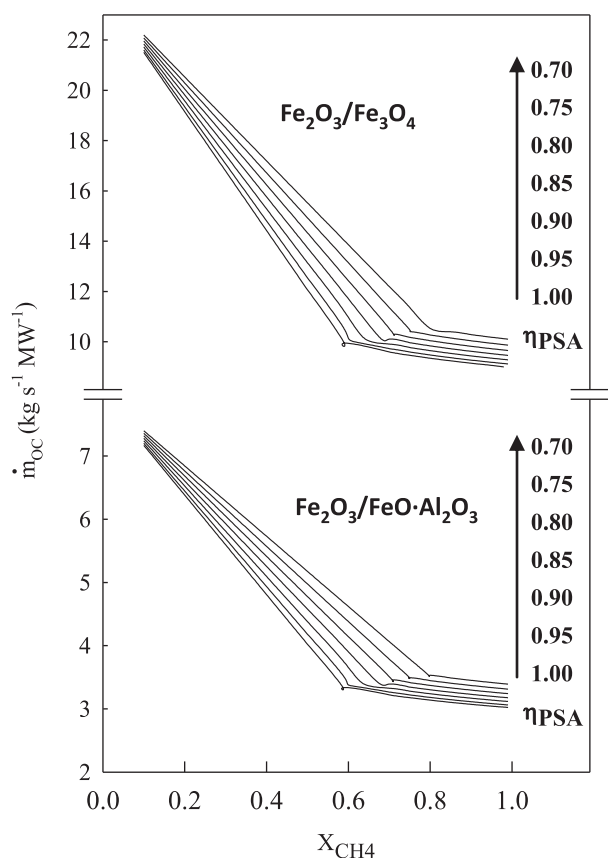
In the case of  $Fe_2O_3$  reduction to  $Fe_3O_4$  with the reformer tubes inside the fuel reactor, the maximum temperature difference between the air reactor and fuel reactor is  $34^\circ C$ . This means that if the fuel reactor temperature must be  $900^\circ C$ , the air reactor temperature must be  $934^\circ C$ . Moreover, the minimum temperature difference obtained is  $14^\circ C$ . This means that the air reactor temperature must be  $914^\circ C$ . Therefore operational problems in this range of temperatures are not expected.

When  $Al_2O_3$  is used as support,  $FeO \cdot Al_2O_3$  can appear as product of reduction. This changes the thermochemistry of the process. The study of the SR-CLC process in this case is carried out in a similar way to the balances done for the  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system, i.e. by analysing the effect of the conversion of  $CH_4$  in the reforming process ( $X_{CH_4}$ ) and the PSA separation unit efficiency ( $\eta_{PSA}$ ) on the SR-CLC system. With respect to the autothermal conditions, similar results are obtained in the  $CH_4$  diverted and  $H_2$  yield (Figs. 2–5). In Fig. 6, the oxygen carrier circulation flow rate when  $Fe_2O_3$  is reduced to  $FeO \cdot Al_2O_3$  is also

included at different values of  $X_{CH_4}$  or  $\eta_{PSA}$ . When comparing the results when reducing to  $Fe_3O_4$  or  $FeO \cdot Al_2O_3$ , it can be observed that the oxygen carrier circulation rate is three times lower when reduced to  $FeO \cdot Al_2O_3$  than to  $Fe_3O_4$ . This is owing to differences in the  $R_{OC}$  in each system ( $R_{OC} = 0.034$  for  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system and  $R_{OC} = 0.1$  for  $Fe_2O_3/FeO$  system). A lower value in the oxygen carrier circulation flow rate means a higher variation of the temperature between both reactors in order to fulfil the heat balance. This is particularly true at high values of  $X_{CH_4}$ ; see Fig. 7(a). A value of  $\Delta T = 56^\circ C$  is reached at autothermal conditions, higher than the  $34^\circ C$  reached for the  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system. The opposite occurs with low  $X_{CH_4}$  values. In this case, the exothermic reduction of the oxygen carrier (see reactions (R8)–(R10)) is more relevant than the heat transferred to SR. Thus, the temperature in the fuel reactor increases as  $X_{CH_4}$  decreases, and it can be even higher than the temperature in the air reactor ( $\Delta T < 0$ ).

As mentioned earlier, the reformer tubes may also be placed inside the air reactor. In this case, the temperature of the air reactor was set at  $900^\circ C$ . The overall SR-CLC heat balance, the percentage of  $CH_4$  diverted to the fuel reactor to reach autothermal conditions, the  $H_2$  production and the solids circulation flow rate obtained for different pairs of  $X_{CH_4}$ – $\eta_{PSA}$  values were similar to the results achieved by placing the tubes inside the fuel reactor (Figs. 2–6). The only difference found in the results relates to the temperature difference between air reactor and fuel reactor. Fig. 7(b) shows the effect of  $X_{CH_4}$  on the temperature difference between the air and fuel reactors at different  $\eta_{PSA}$  values with the reformer tubes placed inside the air reactor, reducing the oxygen carrier to  $Fe_3O_4$  or to  $FeO \cdot Al_2O_3$ . The opposite  $X_{CH_4}$  trend is obtained in comparison to that found when locating the reformer tubes inside the fuel reactor. The heat flux to the SR process is directly transferred into the air reactor when the tubes are placed inside the air reactor. Therefore the energy required in the fuel reactor is lower and the sensible heat transferred from the air reactor to the fuel reactor by means of circulating solids is lower. As a consequence, as  $X_{CH_4}$  increases,  $\Delta T$  decreases. In fact, temperature is higher in the fuel reactor than in the air reactor for  $X_{CH_4} > 0.6$  when  $FeO \cdot Al_2O_3$  is formed because of the exothermicity reaction (R8) occurring in the fuel reactor. Regarding the effect of  $\eta_{PSA}$ , the decrease of  $\eta_{PSA}$  in the excess energy zone means a decrease in the oxygen carrier circulation rate, meaning that  $\Delta T$  increases. In this case, the fuel reactor temperature decreases since the air reactor temperature was set at  $900^\circ C$ . In the autothermal zone, the flow of  $CH_4$  diverted to the fuel reactor increases as  $\eta_{PSA}$  increases. Therefore, the reaction in the fuel reactor becomes more endothermic if the reduced product is  $Fe_3O_4$  (see (R4)–(R6)). Therefore,  $\Delta T$  increases because the fuel reactor temperature decreases as  $\eta_{PSA}$  increases. If  $Fe_2O_3$  is reduced to  $FeO \cdot Al_2O_3$ , the fuel reactor temperature is higher than the air reactor temperature ( $\Delta T < 0$ ) and the reaction is less exothermic as more  $CH_4$  is diverted (see (R8)–(R10)). As a consequence, the temperature in the fuel reactor decreases as  $\eta_{PSA}$  increases, i.e. the absolute value of  $\Delta T$  decreases, although always at  $\Delta T < 0$ .

A decrease in the fuel reactor temperature means that the reaction rate of the oxygen carrier is also decreased. Gayan et al. [9] have shown the strong influence of the fuel reactor temperature on the combustion efficiency working with an



**Fig. 6 – Effect of  $X_{CH_4}$  on the oxygen carrier circulation flow rate at different values of  $\eta_{PSA}$  when reduction of  $Fe_2O_3$  to  $Fe_3O_4$  or  $FeO \cdot Al_2O_3$  is considered.  $\Delta X_{OC} = 0.5$ .  $Fe_2O_3 = 20$  wt.%. SR tubes inside the fuel reactor.**

iron-based oxygen carrier in a CLC system, using PSA tail gas as fuel. It was concluded that full conversion of the PSA tail gas can be reached working at 880 °C and with oxygen carrier-to-fuel ratio values higher than 1.5. Thus, a lower limit of 880 °C in the fuel reactor must be considered to reach complete combustion of gases in the fuel reactor. This condition is

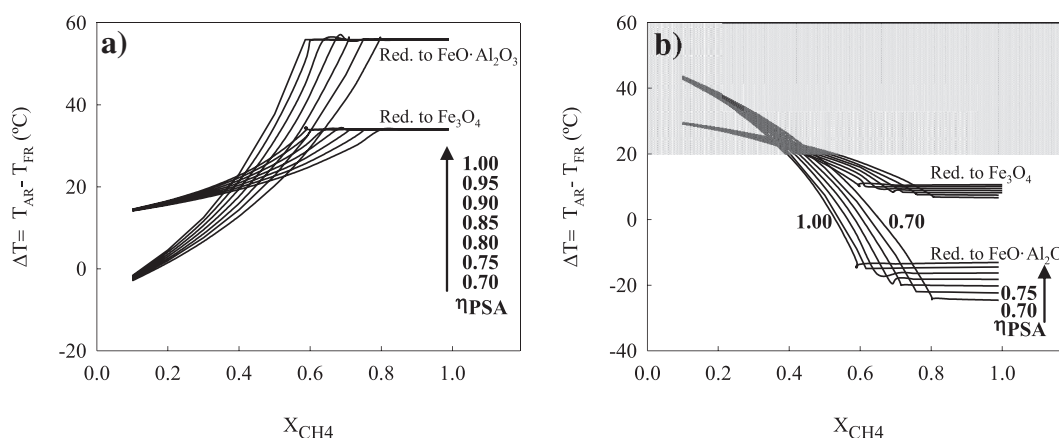
limited by a maximum value of  $\Delta T = +20$  °C when the reformer tubes are located inside the air reactor. Remember that if tubes are placed in the fuel reactor, the fuel reactor temperature is fixed to 900 °C. The zone with  $\Delta T$  values under this limit is considered to have unsuitable conditions and it has therefore been shaded in grey in Fig. 7(b). This lower limit for the fuel reactor temperature could disappear if complete conversion of the fuel could be reached at temperatures below 880 °C.

### 3.2. Analysis of factors affecting the CLC system: $Fe_2O_3$ content and $\Delta X_{OC}$

In Section 3.1 it was concluded that  $H_2$  production increases as  $X_{CH_4}$  and  $\eta_{PSA}$  increase. Autothermal conditions in the CLC system can be easily reached. However, factors affecting the CLC system, such as the metal content or the variation in solids conversion,  $\Delta X_{OC}$ , can affect the  $H_2$  yield. Thus, enthalpy and mass balances are calculated, setting the methane conversion in the reformer and  $H_2$  separation efficiency in the PSA unit at the typical values of  $X_{CH_4} = 80\%$  and  $\eta_{PSA} = 90\%$  [4]. This value for  $CH_4$  conversion corresponds to equilibrium conditions for methane SR at 800 °C and 2 MPa, which are suitable conditions to perform SR [2,4]. In all cases, autothermal conditions are considered, i.e., diverting the necessary amount of  $CH_4$  to the fuel reactor when required.

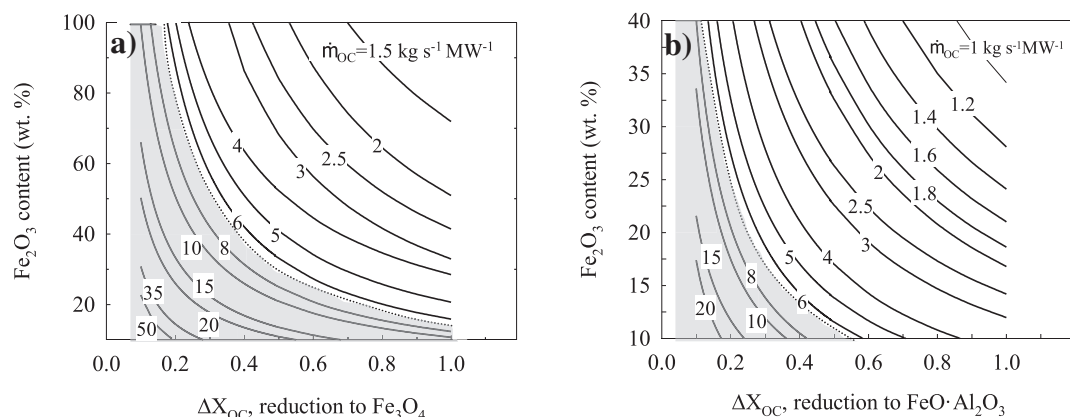
#### 3.2.1. Reformer tubes inside the fuel reactor

The analysis was initially carried out with the reformer tubes located inside fuel reactor. Fig. 8(a) shows the effect of the oxygen carrier conversion on the oxygen carrier circulation flow rate at autothermal conditions, i.e., diverting the necessary amount of  $CH_4$  to the fuel reactor for the  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system. A higher conversion of the oxygen carrier and/or higher metal content in the solid means that a lower solids circulation rate is needed. The same trend is observed when  $Fe_2O_3$  is reduced to  $FeO \cdot Al_2O_3$ ; see Fig. 8(b). In this case, the stoichiometric amounts of  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$  required to fully form  $FeO \cdot Al_2O_3$  are 57 wt.% and 43 wt.%, respectively. Higher  $Fe_2O_3$  fraction means that some  $FeO$  cannot form  $FeO \cdot Al_2O_3$  because of a deficit of  $Al_2O_3$ . In this case, a scale of 0–40 was



**Fig. 7 – Effect of  $X_{CH_4}$  on the temperature difference between the air and fuel reactors at different values of  $\eta_{PSA}$ : (a) reformer tubes inside the fuel reactor; (b) reformer tubes inside the air reactor.  $\Delta X_{OC} = 0.5$ .  $Fe_2O_3 = 20$  wt.%. Unsuitable conditions due to  $T_{FR} < 880$  °C: (only for the  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system).**





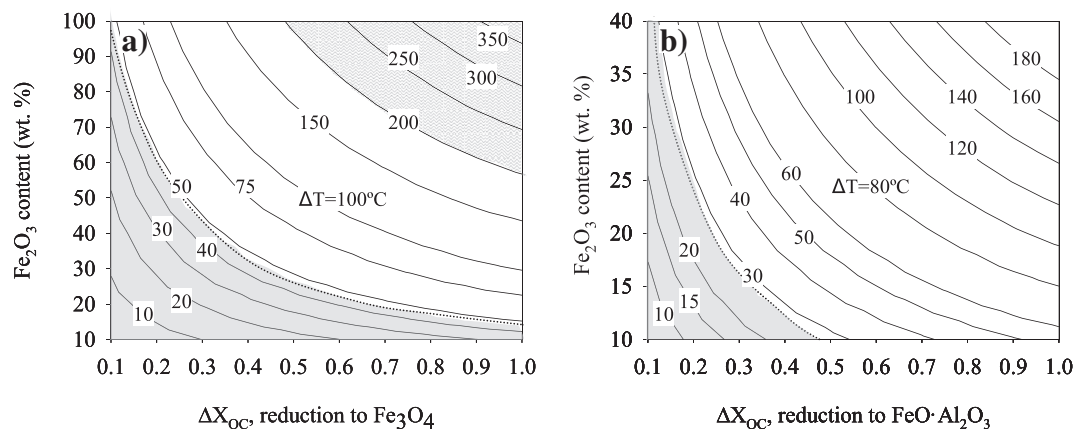
**Fig. 8** – Effect of the oxygen carrier conversion and the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content in the oxygen carrier on the oxygen carrier circulation flow rate at autothermal conditions. (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system; (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  system.  $X_{\text{CH}_4} = 80\%$ ,  $\eta_{\text{PSA}} = 90\%$ . SR tubes inside the fuel reactor. Unsuitable conditions due to  $\dot{m}_{\text{OC}} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ : .

therefore used to study of the effect of the percentage of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on the oxygen carrier. Solids circulation flow rate values are almost three times lower than when reducing to  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  because the oxygen transport capacity of the solid for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  reaction is three times higher than for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  reaction.

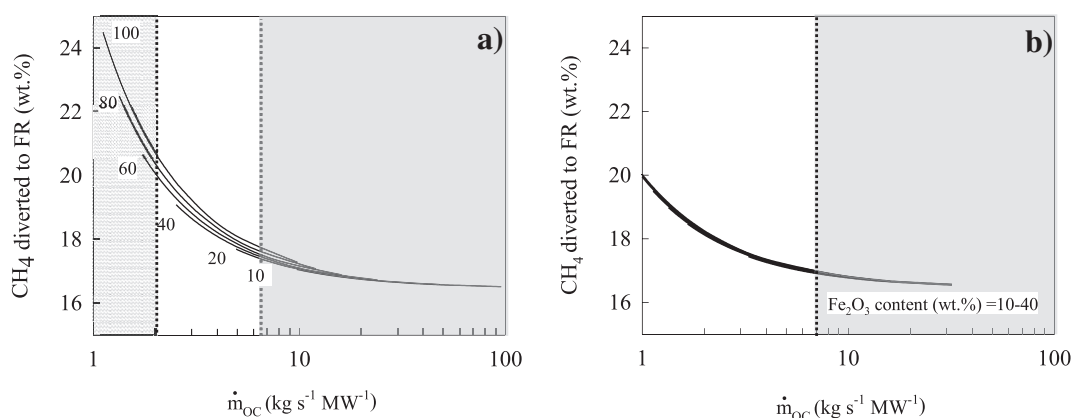
Fig. 9(a) shows the effect of the oxygen carrier conversion on the temperature difference between the air and fuel reactors at different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents, with the reformer tubes placed in the fuel reactor at autothermal conditions for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system. An increase in any of those variables ( $\Delta X_{\text{OC}}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content) means an increase of the temperature difference between both reactors because the solids circulation rate decreases. Therefore, the solids must leave the air reactor at a higher temperature. The same trend is obtained when  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is reduced to  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , as shown in Fig. 9(b). However, higher temperature differences are obtained for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  system at similar levels of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content because of the lower solids circulation flow

required, in spite of the exothermic nature of reducing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{CH}_4$  (R8).

Fig. 10(a) shows the effect of the oxygen carrier circulation flow rate on the percentage of  $\text{CH}_4$  diverted to the fuel reactor required for it to operate at autothermal conditions, for different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents, with the reformer tubes placed in the fuel reactor and a  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system. When the solids circulation rate increases, the fraction of  $\text{CH}_4$  required to be diverted to the fuel reactor is lower. This is a direct consequence of the lower temperature in the air reactor as the solids circulation increases. Thus, a lower flow of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  or  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  is required to be oxidised in the air reactor to maintain the temperature in this reactor. As a consequence, the flow of  $\text{CH}_4$  fed to the fuel reactor decreases with the solids circulation flow rate. Slight differences are found for different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents when the solids circulation rate is maintained. These differences are due to the different thermal capacity of metal oxide and support material. The lower end of the  $\dot{m}_{\text{OC}}$  curves for each  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content is determined by the condition



**Fig. 9** – Effect of the oxygen carrier conversion on the temperature difference between the air and fuel reactors with different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents at autothermal conditions. (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system; (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  system. Tubes inside the fuel reactor.  $X_{\text{CH}_4} = 80\%$ ,  $\eta_{\text{PSA}} = 90\%$ . SR tubes inside the fuel reactor. Unsuitable conditions due to  $\dot{m}_{\text{OC}} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ ; ; unsuitable conditions due to  $\Delta T > 200^\circ\text{C}$ , i.e.  $T_{\text{AR}} > 1100^\circ\text{C}$ : .



**Fig. 10** – Effect of the oxygen carrier circulation flow rate on the percentage of  $\text{CH}_4$  diverted to the fuel reactor needed to operate at autothermal conditions for different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents. (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system; (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Reformer tubes inside the fuel reactor.  $X_{\text{CH}_4} = 80\%$ ,  $\eta_{\text{PSA}} = 90\%$ . Unsuitable conditions due to  $\dot{m}_{\text{OC}} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ : . Unsuitable conditions due to  $\Delta T > 200^\circ\text{C}$ , i.e.  $T_{\text{AR}} > 1100^\circ\text{C}$ : .

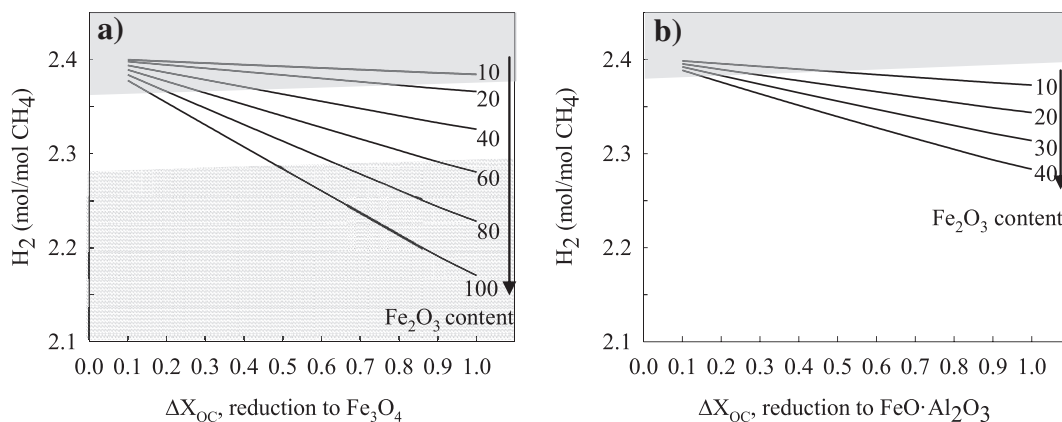
$\Delta X_{\text{OC}} = 1$ . Thus, lower circulation rates are not permitted. The same trend was observed for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  system; see Fig. 10(b).

$\text{H}_2$  production is affected by the flow of  $\text{CH}_4$  diverted to the fuel reactor, which depends on the  $\Delta X_{\text{OC}}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents. Fig. 11(a) shows the effect of the oxygen carrier conversion  $\Delta X_{\text{OC}}$  on the  $\text{H}_2$  production per mol of  $\text{CH}_4$  fed at different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents, with the reformer tubes located inside the fuel reactor and for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system. A decrease in  $\Delta X_{\text{OC}}$ s and/or  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content means an increase in  $\text{H}_2$  production. This result is related to the effect of  $\Delta X_{\text{OC}}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content on  $\Delta T$ . A decrease in the  $\Delta X_{\text{OC}}$  and/or the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content means that the temperature of the air reactor must decrease, as shown in Fig. 9(a). Consequently, the heat extracted from the air reactor gases,  $Q_{\text{exty}}$ , in Fig. 1(b), is lower. As the sum of all the inputs and outputs of thermal and chemical enthalpies of the system must be 1 MW, a lower amount of heat extracted from the air reactor means a higher amount of chemical energy in form of  $\text{H}_2$ , i.e., the  $\text{H}_2$  yield is increased. The same

trend is observed for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  system; see Fig. 11(b). A comparison between Fig. 11(a) and (b) shows that less hydrogen is produced with the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  system than with  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  using the same  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content. In each case, this result is directly related to the temperature increase in the air reactor, which is higher for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  system. In these cases, higher  $\Delta T$  means a lower  $\text{H}_2$  production.

In a CLC system, the circulation of the oxygen carrier is determined by the velocity of the gas in the air reactor, which is usually designed as a high-velocity fluidised bed reactor [15]. An upper limit of  $\dot{m}_{\text{OC}} = 16 \text{ kg s}^{-1}$  per MW of fuel converted to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  has been proposed [14]. In SR-CLC, not all  $\text{CH}_4$  fed into the system is converted to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , since the production of  $\text{H}_2$  is the purpose of this process. The fraction of  $\text{CH}_4$  burnt to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  depends on the  $\text{H}_2$  yield as:

$$F_{\text{CH}_4, \text{burn}} = F_{\text{CH}_4, \text{T}} \left( 1 - \frac{F_{\text{H}_2, \text{out}}}{4} \right) \quad (37)$$



**Fig. 11** – Effect of the oxygen carrier conversion on  $\text{H}_2$  production per mol of  $\text{CH}_4$  fed at different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents at autothermal conditions. (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system; (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Reformer tubes inside fuel reactor.  $X_{\text{CH}_4} = 80\%$ ,  $\eta_{\text{PSA}} = 90\%$ . Unsuitable conditions due to  $\dot{m}_{\text{OC}} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ : . Unsuitable conditions due to  $\Delta T > 200^\circ\text{C}$ , i.e.  $T_{\text{AR}} > 1100^\circ\text{C}$ : .

Therefore, the upper limit for solids circulation per MW of CH<sub>4</sub> depends on the H<sub>2</sub> yield:

$$\dot{m}_{\text{OC,up}} = 16 \left( \frac{\text{kg}}{\text{s MW}_{\text{CLC}}} \right) \times \frac{F_{\text{CH}_4, \text{burn}}}{F_{\text{CH}_4, \text{T}}} = 16 \times \left( 1 - \frac{F_{\text{H}_2, \text{SR-CLC}}}{4} \right) \quad (38)$$

As a first approximation, a value for the H<sub>2</sub> yield of 2.4 mol H<sub>2</sub> per CH<sub>4</sub> mol is considered in all cases. This means that the upper limit for the solids circulation is  $\dot{m}_{\text{OC, up}} = 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ . Circulation rates above this value are unsuitable and the zone that contains them is marked in grey in Fig. 8. Low oxygen carrier conversion values and/or low Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in the solids result in unsuitable conditions. For the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, the unsuitable conditions appear in a lower area than for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> due to the  $\dot{m}_{\text{OC}}$  values being three times lower. If higher solids circulation is required, the velocity of the gas in the air reactor should be increased, which means that  $\lambda$  must be increased. This would cause a loss in the energetic efficiency of the process. Conditions that are unsuitable owing to the solids circulation flow rate higher than  $\dot{m}_{\text{OC, up}}$  are also marked in Figs. 9–11.

Another limitation could come from the maximum temperature allowed in the CLC reactors. Using iron-based materials, good performance has been reported at temperatures above 1000 °C [16,17]. In this case, a maximum temperature in the air reactor of 1100 °C is assumed. The maximum temperature difference reached with the reformer tubes located in fuel reactor and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> system, for  $\Delta X_{\text{OC}} = 1$  and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content = 100%, is 350 °C. This would lead to an air reactor temperature of 1250 °C. The restriction of the air reactor temperature of 1100 °C means that  $\Delta T_{\text{max}} = 200$  °C. Thus, the permitted Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content and  $\Delta X_{\text{OC}}$  pairs are restricted, as shown in Fig. 9(a). Limitations for the solids circulation flow rate, the CH<sub>4</sub> diverted to the fuel reactor, and in H<sub>2</sub> production are shown in Figs. 9–11. Thus for the reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a maximum H<sub>2</sub> yield of 2.37 H<sub>2</sub> mol per CH<sub>4</sub> mol can be obtained with a 20 wt.% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\Delta X_{\text{OC}} = 0.8$ . On the contrary, only low values of  $\Delta X_{\text{OC}}$  are unsuitable for the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, and the maximum H<sub>2</sub> production obtained in this case is 2.39 mol H<sub>2</sub> per mol of CH<sub>4</sub> with a 10 wt.% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\Delta X_{\text{OC}} = 0.5$ .

### 3.2.2. Reformer tubes inside the air reactor

A similar analysis is carried out assuming that the reformer tubes are located in the air reactor. On the one hand, with regards the solids circulation flow rate at autothermal conditions, i.e., diverting the necessary amount of CH<sub>4</sub> to the fuel reactor, the same results are achieved as when placing the reformer tubes in the fuel reactor. So the results shown in Fig. 8(a) and (b) are also valid for SR tubes placed inside the air reactor. On the other hand, differences are observed in the effects of the oxygen carrier conversion and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the temperature difference between the air and fuel reactors. The results obtained when placing the reformer tubes inside the air reactor are shown in Fig. 12. As when placing the reformer tubes in the fuel reactor, when the  $\Delta X_{\text{OC}}$  and/or the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is higher, the solids circulation rate is lower and therefore there is a higher temperature difference between the air reactor and the fuel reactor.

In the case of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> system, reduction with CH<sub>4</sub> (R4) means that the reactions taking place inside the fuel

reactor are endothermic. Therefore, an increase in  $\Delta T$  means the fuel reactor temperature falling below the air reactor temperature, which was established at 900 °C. As discussed above, iron-based materials tested with PSA tail gas cannot completely convert fuel gases to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at temperatures below 880 °C [9]. This means that there is an upper limit of  $\Delta T = 20$  °C in order for the fuel reactor temperature to be higher than 880 °C. If the lower limit is considered due to the maximum circulation flow rate of  $6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ , the permitted conditions are restricted to a narrow region defined by  $\Delta X_{\text{OC}}$ –Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content pairs, as shown in Fig. 12(a).

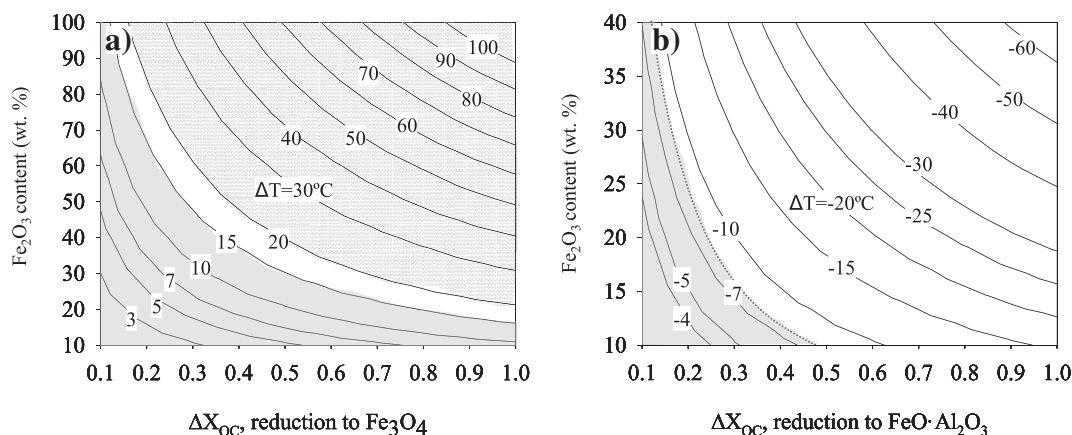
The same trend was observed for the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system; see Fig. 12(b). However, in this case, the temperature in the fuel reactor is higher than in the air reactor, due to the exothermic nature of the reduction of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with CH<sub>4</sub> (R8). Due to this fact, the  $\Delta T$  parameter is negative. Here there is not an upper limit for  $\Delta T$ , and only the lower limit defined by the maximum solids circulation rate allowed should be considered; see Fig. 12(b).

Fig. 13(a) shows the effect of the oxygen carrier circulation flow rate on the percentage of CH<sub>4</sub> diverted to the fuel reactor to enable it to operate in autothermal conditions, with different Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents, for the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> system. The results are the opposite of those found observed when the SR tubes were placed in the fuel reactor. A decrease of  $\dot{m}_{\text{OC}}$  involves lowering the fuel reactor temperature below the temperature in the air reactor. Therefore, less CH<sub>4</sub> is diverted to the fuel reactor in order to maintain the temperature required in the air and fuel reactors under autothermal conditions.

Fig. 13(b) shows the effect of the solids circulation flow rate on the percentage of CH<sub>4</sub> diverted to the fuel reactor in order for it to work in autothermal conditions, at different Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents and with reduction to FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In this case, a similar trend is observed as when the reformer tubes are placed in the fuel reactor: a lower solids circulation rate means a higher temperature difference between reactors. Here, the fuel reactor temperature rises above the air reactor temperature and therefore more CH<sub>4</sub> must be fed directly into fuel reactor to enable this temperature increase.

The limits for the upper circulation flow rate and the lower circulation flow rate (presented here only in the case of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> system) are also shown in Fig. 13(a) and (b). These limits are related to the restrictions imposed on the CLC system in terms of the solids circulation and the fuel reactor temperature, respectively, as commented in the discussion of Figs. 8 and 12.

Fig. 14(a) shows the effect of the oxygen carrier conversion  $X_{\text{CH}_4}$  on the H<sub>2</sub> production per mol of CH<sub>4</sub> fed with the reformer tubes placed inside the air reactor with different Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents when reducing to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. An increase in  $\Delta X_{\text{OC}}$  and/or the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content involves an increase in the H<sub>2</sub> production. As seen in Fig. 12(a), an increase in the  $\Delta X_{\text{OC}}$  and/or the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content means a decrease in the fuel reactor temperature as a result of the increase of the endothermic nature of (R4). Consequently, the gas coming from the fuel reactor will have a lower temperature, and therefore the heat extracted from this stream,  $Q_{\text{ext}_5}$  in Fig. 1(c), is lower. Eventually the H<sub>2</sub> yield increases with  $\Delta X_{\text{OC}}$  or the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content to remain steady at 1 MW, the sum of thermal and chemical power.



**Fig. 12** – Effect of the oxygen carrier conversion on the temperature difference between the air and fuel reactors at different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents, at autothermal conditions. (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system; (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  system. Reformer tubes inside the air reactor.  $X_{\text{CH}_4} = 80\%$ ,  $\eta_{\text{PSA}} = 90\%$ . Unsuitable conditions due to  $\dot{m}_{\text{OC}} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ : . Unsuitable conditions due to  $T_{\text{FR}} < 880^\circ\text{C}$ : .

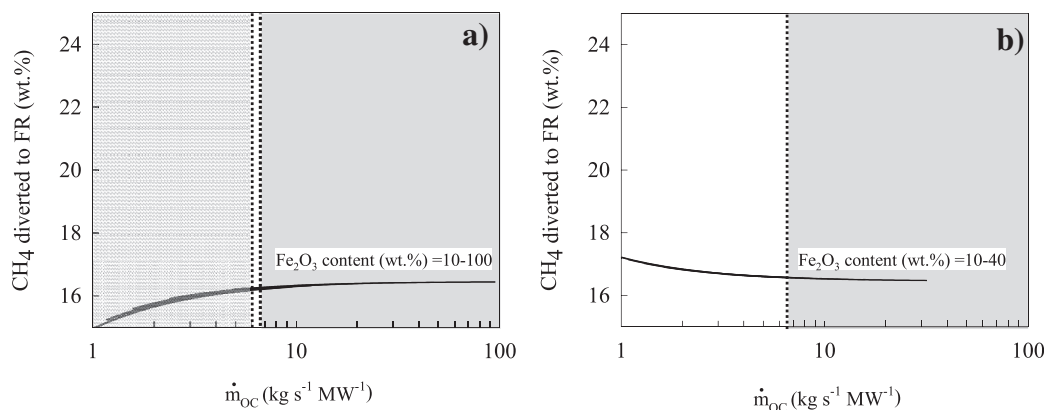
The reverse trend, and therefore lower  $\text{H}_2$  production with the  $\Delta X_{\text{OC}}$  value, is found for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  system; see Fig. 14(b). An increase in the  $\Delta X_{\text{OC}}$  and/or the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content means an increase in the fuel reactor temperature as a result of the enhancement of the exothermic nature of (R8). Consequently, the gas extracted from the fuel reactor is at higher temperature, and therefore the heat extracted from this stream,  $Q_{\text{ext}_3}$  in Fig. 1(c), will be higher, resulting in a lower amount of  $\text{H}_2$  produced.

Restrictions with respect to the oxygen carrier circulation flow rate and the fuel reactor temperature are shown in Fig. 14(a) and (b). The operational conditions permitted for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system are highly restrictive and correspond to a  $\dot{m}_{\text{OC}}$  value of around  $6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ . This zone could be expanded if a higher oxygen carrier circulation flow and/or a lower temperature in fuel reactor could be used. Nevertheless, a maximum  $\text{H}_2$  yield of  $2.41 \text{ mol of H}_2 \text{ per mol of CH}_4$  can be obtained with a 20 wt.% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\Delta X_{\text{OC}} = 1$ . A higher  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content means that the fuel reactor temperature is below  $880^\circ\text{C}$  and unconverted products could appear from

the fuel reactor [9]. This limitation would be overcome if complete combustion was reached at lower temperatures, either by increasing the oxygen carrier reactivity or increasing the solids inventory in the fuel reactor. Nevertheless, no major restrictions were found for the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  system.

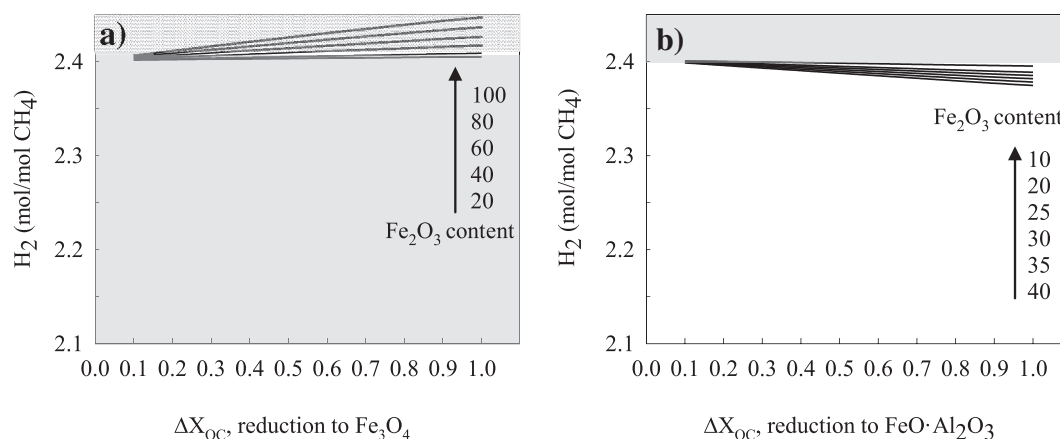
#### 4. Discussion

Table 1 shows the main results obtained from the two possible configurations of the SR-CLC process, i.e., with the reformer tubes placed in the fuel reactor or in the air reactor, using the  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  or  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  systems. The table shows the best results obtained in accordance with the restrictions imposed, except in the case of reduction to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and with the reformer tubes inside the air reactor. In this particular case, the  $\text{H}_2$  production was the highest and the results obtained in the unsuitable and suitable conditions with two extreme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents are shown.



**Fig. 13** – Effect of the oxygen carrier circulation flow rate on the percentage of  $\text{CH}_4$  diverted to the fuel reactor required for it to operate in autothermal conditions at different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents: (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  system; (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  system. Reformer tubes inside the air reactor.  $X_{\text{CH}_4} = 80\%$ ,  $\eta_{\text{PSA}} = 90\%$ . Unsuitable conditions due to  $\dot{m}_{\text{OC}} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ : . Unsuitable conditions due to  $T_{\text{FR}} < 880^\circ\text{C}$ : .





**Fig. 14** – Effect of the oxygen carrier conversion on  $H_2$  production per mol of  $CH_4$  fed at different  $Fe_2O_3$  contents: (a)  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system, (b)  $Fe_2O_3/FeO \cdot Al_2O_3$  system. Reformer tubes inside the air reactor.  $X_{CH_4} = 80\%$ ,  $\eta_{PSA} = 90\%$ . Unsuitable conditions due to  $\dot{m}_{OC} > 6.4 \text{ kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ : . Unsuitable conditions due to  $T_{FR} < 880^\circ\text{C}$ : .

**Table 1** – Summary of results obtained from the evaluation of the SR-CLC system.

	Reformer tubes in fuel reactor		Reformer tubes in air reactor		
	$Fe_2O_3/Fe_3O_4$	$Fe_2O_3/FeO \cdot Al_2O_3$	$Fe_2O_3/Fe_3O_4$	$Fe_2O_3/FeO \cdot Al_2O_3$	
$Fe_2O_3$ (wt%)	20	10	100	20	10
$\Delta X_{OC}$ (%)	0.8	0.5	1	1	0.5
$\dot{m}_{OC}$ ( $\text{kg s}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ )	6.1	6.4	0.9	4.8	6.4
$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )	54	28	115	19	–8
$CH_4$ to fuel reactor (%)	17.5	17.0	14.9	16.2	16.6
$H_2$ (mol/mol $CH_4$ )	2.37	2.39	2.45	2.41	2.40
Conversion to $H_2$ (%)	71.8	72.4	74.2	73.0	72.7
$Q_{rec}$ ( $\text{MW}/\text{MW}_{th} \text{ CH}_4$ )	0.136	0.132	0.113	0.125	0.128

These results show that the best configuration is with the reformer tubes inside the air reactor. This is because in this case the heat needed for the reforming reaction is generated inside the air reactor itself and it is therefore not necessary to transport the heat through the solids, which is the case when the reformer tubes are placed in the fuel reactor. However, in the latter configuration higher erosion of the reformer tubes is expected owing to the higher fluidisation velocities used. Furthermore, with the tubes placed in the air reactor, a slightly higher  $H_2$  production is expected and it is necessary to divert less  $CH_4$  to the fuel reactor. However, with higher values of  $\Delta X_{OC}$ s and  $Fe_2O_3$  content, the fuel reactor temperature drop means it is necessary to use a highly reactive oxygen carrier for lower temperatures.

A higher  $H_2$  production is obtained when placing the reformer tubes in air reactor and with the  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  system. This is the only case where, in order to fulfil the heat balance, the temperature of the fuel reactor decreases owing to the global endothermic nature of the reduction of  $Fe_2O_3$  or  $Fe_3O_4$  with  $CH_4$ , and, therefore, the gases leave the fuel reactor at a temperature below the fixed temperature outside the reformer tubes ( $900^\circ\text{C}$ ). Then  $H_2$  production is higher. The best  $H_2$  production obtained using this method is  $2.45 \text{ mol per mol of } CH_4$ , using an oxygen carrier with a  $Fe_2O_3$  content of 100 wt.% and with  $\Delta X_{OC} = 1$ . This is the limit value. However,

in more realistic conditions, with a  $Fe_2O_3$  content of 60 wt.% and  $\Delta X_{OC} = 0.5$ , a value of  $2.43 \text{ mol } H_2 \text{ per mol of } CH_4$  can be obtained. Conversion to  $H_2$  is defined as the fraction of the chemical power present in  $H_2$  produced compared to chemical power of the total  $CH_4$  fed into the system. Chemical power means the thermal power when the fuel is burnt in air. A 100% value for conversion to  $H_2$  corresponds to  $3.3 \text{ } H_2 \text{ mol per mol of } CH_4$ . The conversion to  $H_2$  is 74.2% in this case, with 100%  $CO_2$  capture. However, to reach this  $H_2$  production, a value of  $\Delta T = 115^\circ\text{C}$  is needed, see Fig. 12(a), i.e. a fuel reactor temperature of  $785^\circ\text{C}$ . As the lowest temperature in the fuel reactor was set at  $880^\circ\text{C}$ , in order to obtain a complete combustion of the fuel gases [9], the maximum production should be obtained with an oxygen carrier with a  $Fe_2O_3$  content of 20 wt.% and  $\Delta X_{OC} = 100$ ; see Fig. 12(a). The conversion to  $H_2$  is 73.0% in this case, with 100%  $CO_2$  capture. Autothermal chemical-looping reforming (CLRa) has the capacity to produce around  $2.7 \text{ mol } H_2 \text{ per mol of } CH_4$  [3,6] at atmospheric pressure, which is an 81.8% of conversion to  $H_2$ . This value is higher than the one obtained for the SR-CLC process. However, at 15 bar this value is reduced to 2.5 [3].

The optimum conversion to  $H_2$  obtained in this experiment was similar to that obtained with state-of-the-art SR technologies with MDEA [18], but in this case the carbon capture rate was 83%. Advanced ATR technologies are able to produce

74% of conversion efficiencies with a carbon capture of 90% [18]. Thus, SR-CLC seems to be a competitive technology for  $H_2$  production under conditions where there are restrictions on  $CO_2$  emissions. Furthermore, SR-CLC produces surplus energy, which could be used for electricity production or to supply heat to another adjacent process.

## 5. Conclusions

Mass and enthalpy balances were carried out to determine the autothermal operating conditions that maximise  $H_2$  production in an SR-CLC system operating with iron-based oxygen carriers. The reduction of  $Fe_2O_3$  to  $Fe_3O_4$  or  $FeO$  was analysed. Two different configurations – the reformer tubes placed inside the fuel reactor or inside the air reactor – were also studied. The study was conducted varying two main operating parameters affecting the  $H_2$  yields, namely the conversion of  $CH_4$  in the reforming process ( $X_{CH_4}$ ) and the efficiency of the PSA separation unit ( $\eta_{PSA}$ ), as well the effect of CLC system parameters on the  $H_2$  yield of the SR-CLC system, namely the conversion variation of the oxygen carrier ( $\Delta X_{OC}$ ) and its  $Fe_2O_3$  content.

It is concluded that  $H_2$  production increases as  $X_{CH_4}$  and  $\eta_{PSA}$  increases. Moreover, autothermal conditions are favourable for maximising  $H_2$  production. Under these conditions, heat is not extracted from the CLC system itself, but some  $CH_4$  from the fuel stream must be diverted to the fuel reactor to fulfil the enthalpy balance.

The  $H_2$  production depends on the operating temperature of the fuel and/or air reactors. Lower reactors temperatures yield a higher  $H_2$  production.  $H_2$  production is maximised when the reformer tubes are placed in the air reactor and  $Fe_2O_3$  is reduced to  $Fe_3O_4$ . At the values of  $X_{CH_4} = 80\%$  and  $\eta_{PSA} = 90\%$ , a maximum hydrogen yield of 2.45 mol  $H_2$  per mol of  $CH_4$  can be reached with inherent  $CO_2$  capture in the SR-CLC process.

## Acknowledgments

Miguel A. Pans wishes to thank MICINN for the FPI fellowship.

## Nomenclatures

$C_{p,i}$	heat capacity of the compound i, $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$F_i$	molar flow of compound i, $\text{mol s}^{-1}$
$h_i$	enthalpy of component i, $\text{kJ mol}^{-1}$
$H_{\text{reac}}$	enthalpy flow of the reactants (solids and gases), $\text{kJ s}^{-1}$
$H_{\text{prod}}$	enthalpy flow of the products (solids and gases), $\text{kJ s}^{-1}$
$K_{\text{WGS}}$	equilibrium constant of the WGS reaction
$m_{\text{ox}}$	mass of the oxidised oxygen carrier, kg
$m_{\text{red}}$	mass of the reduced oxygen carrier, kg
$\dot{m}_{\text{OC}}$	solids circulation flow rate, $\text{kg s}^{-1}$
$\dot{m}_{\text{OC,up}}$	upper limit for solids circulation flow rate, $\text{kg s}^{-1} \text{MW}^{-1}$
$M_i$	atomic or molecular mass of compound i, $\text{kg mol}^{-1}$
$Q_{\text{ini}}$	heat flux supplied to the point i, $\text{kJ s}^{-1}$

$Q_{\text{ext},i}$	heat flux extracted from the point i, $\text{kJ s}^{-1}$
$Q_{\text{rec}}$	flux of enthalpy recovered from the SR-CLC system, $\text{kJ s}^{-1}$
$R_{\text{OC}}$	oxygen transport capacity of the oxygen carrier
$T$	temperature, K
$X_{CH_4}$	methane conversion in the reformer tubes

### Greek symbols

$\Delta H_i$	variation of enthalpy, $\text{kJ s}^{-1}$
$\Delta H_r^\circ$	standard reaction enthalpy, $\text{kJ s}^{-1}$
$\Delta T$	temperature difference between fuel and air reactors, K
$\Delta X_{\text{OC}}$	conversion variation of the oxygen carrier
$\lambda$	air excess ratio
$\eta_{\text{PSA}}$	hydrogen separation efficiency in the PSA unit

### Abbreviations

AR	air reactor
CLC	chemical-looping combustion system
div	diverted flow
FR	fuel reactor
in	inlet stream
OC	oxygen carrier
out	outlet stream
prod	product
PSA	pressure swing adsorption unit
reac	reactant
SR	steam reforming reactor
SR-CLC	steam reforming integrated in the chemical-looping combustion system
T	total flow
tail	tail stream from the PSA unit
WGS	water gas shift reactor

## REFERENCES

- [1] Metz Bert, Davidson Ogunlade, de Coninck Heleen, Loos Manuela, Meyer Leo, editors. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. UK: Cambridge University Press; 2005. p. 431. The Edinburgh Building Shaftesbury Road, Cambridge CB2 2RU England.
- [2] Rostrup-Nielsen JR. Production of synthesis gas. *Catal Today* 1993;18:305–24.
- [3] Rydén M, Lyngfelt A. Hydrogen and power production with integrated carbon dioxide capture by chemical-looping reforming. In: Proc 7th int conf greenhouse gas control technologies, 2004. Vancouver, Canada.
- [4] Rydén M, Lyngfelt A. Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:1271–83.
- [5] Kerr HR. In: Thomas D, Benson S, editors. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations – results from the  $CO_2$  capture project, vol. 1. Oxford, UK: Elsevier Ltd.; 2005 [Chapter 38].
- [6] Ortiz M, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. Optimization of hydrogen production by chemical-looping autothermal reforming working with Ni-based oxygen-carriers. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:9663–72.
- [7] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38:215–82.

- 
- [8] Ortiz M, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A, Pans MA, et al. Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion (SR-CLC) – use of an iron-based waste product as oxygen carrier using a PSA off-gas as fuel. *J Power Sources* 2011;196:4370–81.
- [9] Gayán P, Pans MA, Ortiz M, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, et al. Testing of a highly reactive impregnated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit. *Fuel Process Technol* 2012;96:37–47.
- [10] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Ind Eng Chem Res* 2006;45(3):968–77.
- [11] Abad A, Garcia-Labiano F, de Diego LF, Gayan P, Adanez J. Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and iron-based oxygen carriers using syngas (CO + H<sub>2</sub>) for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2007;21:1843–53.
- [12] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, Rydén M. Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier. *Fuel* 2006;85:1174–85.
- [13] Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: Wiley-VCH; 2004.
- [14] Abad A, Adánez J, Garcia-Labiano F, de Diego LF, Gayan P, Celaya J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2007;62:533–49.
- [15] Pröll T, Kolbitsch P, Bolhàr-Nordenkamp J, Hofbauer H. A novel dual circulating fluidized bed system for chemical looping processes. *AIChE J* 2009;55(12):3255–66.
- [16] Berguerand N, Lyngfelt A, Mattisson T, Markström P. Chemical looping combustion of solid fuels in a 10 kW<sub>th</sub> unit. *Oil Gas Sci Technol – Rev IFP Energies Nouvelles* 2011;66(2):181–91.
- [17] Wu J, Shen L, Hao J, Gu H. Chemical looping combustion of coal in a 1 kW<sub>th</sub> reactor with iron ore as an oxygen carrier. In: *Proc. 1st Int Conf chemical looping*, 2010. Lyon, France.
- [18] Damen K, van Troost M, Faaij A, Turkenburg W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO<sub>2</sub> capture and storage. Part A: review and selection of promising conversion and capture technologies. *Prog Energy Combust* 2006;32:215–46.